



Comportement du carbone aux joints de grains du molybdène

Maria Bacia

► To cite this version:

Maria Bacia. Comportement du carbone aux joints de grains du molybdène. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT: . tel-01164518

HAL Id: tel-01164518

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01164518>

Submitted on 17 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Maria BACIA

pour obtenir le titre de

DOCTEUR
en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

COMPORTEMENT DU CARBONE AUX JOINTS DE GRAINS DU MOLYBDENE

soutenue à Saint-Etienne le 8 décembre 1994

Composition du Jury

| | | | | |
|---------------|-----------------|--------------|-----------------|---------------------------------------|
| Présidente : | M ^{me} | Louissette | PRIESTER | Professeur, Univ. Paris Sud |
| Rapporteurs : | MM | Jean | CABANE | Professeur, Univ. Aix-Marseille III |
| | | Vassilis | PONTIKIS | Docteur ès sciences, Ingénieur au CEA |
| Examineurs : | MM | Jean-Charles | JOUD | Directeur de recherche au CNRS |
| | | Jean-Michel | PENISSON | Ingénieur au CEA |
| | | Michel | BISCONDI | Professeur, ENSMSE |

THESE

présentée par

Maria BACIA

pour obtenir le titre de

DOCTEUR
en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

COMPORTEMENT DU CARBONE AUX JOINTS DE GRAINS DU MOLYBDENE



soutenue à Saint-Etienne le 8 décembre 1994

Composition du Jury

| | | | | |
|---------------|-----------------|--------------|-----------------|---------------------------------------|
| Présidente : | M ^{me} | Louissette | PRIESTER | Professeur, Univ. Paris Sud |
| Rapporteurs : | MM | Jean | CABANE | Professeur, Univ. Aix-Marseille III |
| | | Vassilis | PONTIKIS | Docteur ès sciences, Ingénieur au CEA |
| Examineurs : | MM | Jean-Charles | JOUD | Directeur de recherche au CNRS |
| | | Jean-Michel | PENISSON | Ingénieur au CEA |
| | | Michel | BISCONDI | Professeur, ENSMSE |

ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
S.T.E.M.
SERVICE DOCUMENTATION
ET DE BIBLIOTHEQUE

156 cours Maréchal
42023 SAINT-ETIENNE CEDEX 2 (FRANCE)
Tél. 77 42 00 85 - Tél. 77 42 00 00



*Où est ton trésor,
là sera aussi ton coeur.*

Mt 6,21

BOULEVARD NATIONAL
SUSCEPTIBLE D'ÊTRE TONNÉ
PAR LE CIEL
SEULEMENT LA PÉRIODE D'ÉMISSION
EST EN TONNÉE
LE 10/11/1981
PAR LE CIEL
LE 10/11/1981
LE 10/11/1981

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Sciences des Matériaux et Structures de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. En premier lieu mes remerciements vont à mon directeur de thèse monsieur *Michel Biscondi* pour m'avoir laissé l'autonomie de mener librement mon travail de recherche et pour le temps qu'il a bien voulu consacrer à la relecture du manuscrit. J'ai apprécié tout particulièrement sa rigueur dans les raisonnements et son souci de clarté dans les rédactions scientifiques.

Le résultat le plus spectaculaire de ce travail, provenant des observations en microscopie électronique à haute résolution, n'aurait pas été possible sans collaboration fructueuse avec *Jean-Michel Pénisson* du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. Je le remercie sincèrement pour les compétences dont il a fait preuve dans ce sujet et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et à sa continuation.

Je tiens à exprimer mes remerciements à madame *Louissette Priester* qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse, sachant créer une bonne ambiance dans la discussion scientifique.

Messieurs *Jean Cabané* et *Vassilis Pontikis* ont accepté de prêter attention à mon travail en tant que rapporteurs. Je leur suis profondément reconnaissante pour les précieuses remarques concernant le projet de ce mémoire et les signes de sympathie dont ils m'ont honorée.

Je remercie monsieur *Jean-Charles Joud* d'avoir fait partie du jury et de s'être intéressé au sujet de ma thèse.

Je ne saurais oublier le professeur *Maciej Grabski* et *Wieslaw Swiatnicki* qui m'ont donné la formation en science des matériaux et le goût du travail de recherche, de même que monsieur *André Kobylanski* qui est à l'origine de ma venue à Saint-Etienne.

Quotidiennement, j'ai eu le plaisir de travailler et de profiter des connaissances techniques du personnel de l'Ecole des Mines et en particulier de celles de *Pierre Passet*.

Le rythme soutenu de mes activités m'a été rendu moins éprouvant par les encouragements d'autres thésards et tout particulièrement par l'amitié de *Hasina*, *Jarek* et *Rémy*. Merci à vous.

Qu'il me soit enfin permis d'exprimer mes remerciements à mes amis extérieurs à l'Ecole : *Marie-Etienne*, *Nadine* et toute la *famille Arbona* pour leur soutien et amitié quotidienne.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| 1 . ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SÉGRÉGATION DU CARBONE AUX JOINTS DE BICRISTAUX ORIENTÉS. | 17 |
| 1.1 Elaboration et traitement des échantillons bicristallins... | 21 |
| 1.1.1 Purification..... | 23 |
| 1.1.2 Dopage en carbone..... | 27 |
| 1.1.3 Effet du refroidissement après dopage..... | 33 |
| 1.2 Mesure de la concentration intergranulaire à l'aide d'un spectromètre Auger..... | 37 |
| 1.2.1 Conditions d'acquisition des spectres Auger..... | 37 |
| 1.2.2 Dépouillement quantitatif des spectres..... | 45 |
| 1.2.3 Définition de la concentration dans le cas des solutions interstitielles. | 51 |
| 1.3 Résultats..... | 55 |
| 1.3.1 Concentration intergranulaire en fonction de la teneur dans la matrice ... | 57 |
| 1.3.2 Concentration intergranulaire en fonction de la température de début de trempe | 61 |
| 1.3.3 Confrontation avec des modèles classiques de ségrégation intergranulaire | 61 |
| 1.3.4 Modèle d'enrichissement des joints pendant le refroidissement..... | 69 |
| 1.3.5 Observations des surfaces de rupture intergranulaire au MEB | 77 |
| 1.3.6 Bilan..... | 81 |

| | |
|--|----------------|
| 2 . COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES JOINTS DE GRAINS DU MOLYBDÈNE PURS OU DOPÉS EN CARBONE | 85 |
| 2.1 Conditions des essais | 89 |
| 2.2 Résultats expérimentaux | 95 |
| 2.2.1 Joints de grains purifiés | 95 |
| 2.2.2 Joints de grains avec une ségrégation de carbone | 99 |
| 2.2.3 Joints de grains avec des carbures | 103 |
| 2.3 Discussion des résultats | 103 |
| 3 . SIMULATIONS DES STRUCTURES ATOMIQUES DES JOINTS DE GRAINS DU MOLYBDÈNE À L'AIDE DE POTENTIELS A N CORPS | 107 |
| 3.1 Potentiels interatomiques à n corps | 109 |
| 3.1.1 Principes physiques | 111 |
| 3.1.2 Caractères généraux des potentiels utilisés dans notre étude | 119 |
| 3.1.2.1 Méthode de l'atome immergé (EAM) | 121 |
| 3.1.2.2 Potentiel à n corps de Finnis et Sinclair | 127 |
| 3.2 Paramétrage d'un potentiel interatomique pour le molybdène, basé sur la méthode de l'atome immergé | 129 |
| 3.2.1 Equations utilisées | 129 |
| 3.2.2 Procédure d'ajustement des paramètres | 135 |
| 3.2.3 Propriétés du molybdène prédites à partir de divers potentiels | 141 |
| 3.3 Structures et enthalpie de formation des joints de grains de flexion autour de l'axe [100] | 147 |
| 3.3.1 Structures atomiques | 147 |
| 3.3.2 Enthalpie de formation des joints en fonction de la désorientation | 151 |

| | |
|---|----------------|
| 4 . SIMULATION DE LA SÉGRÉGATION DU CARBONE ET DE L'OXYGÈNE AU JOINT SYMÉTRIQUE DE 37° AUTOUR DE L'AXE [100] | 155 |
| 4.1 Potentiels interatomiques concernant les atomes ségrégeants | 159 |
| 4.1.1 Méthode de construction de potentiels de type EAM pour les atomes étrangers | 159 |
| 4.1.2 Forme analytique représentant les potentiels et ajustement des paramètres | 161 |
| 4.2 Sites de ségrégation | 163 |
| 4.3 Séquence d'occupation des sites de ségrégation, pour des teneurs intergranulaires croissantes..... | 167 |
| 4.4 Influence de la ségrégation sur la forme des unités structurales du joint..... | 175 |
| 5 . OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À HAUTE RÉOLUTION..... | 185 |
| 5.1 Formation d'une image dans le microscope..... | 189 |
| 5.2 Simulation d'images dans les conditions d'observation au MEHR..... | 191 |
| 5.3 Structures observées..... | 199 |
| 5.3.1 Préparation des échantillons..... | 199 |
| 5.3.2 Joint de grains dans le bicristal purifié..... | 203 |
| 5.3.3 Observation des bicristaux carburés..... | 205 |
| 5.3.3.1 Intérieur des grains..... | 207 |
| 5.3.3.2 Précipitation et ségrégation aux joints de grains..... | 215 |
| 5.4 Interprétation des observations..... | 221 |

6 . SYNTHÈSE 227

6.1 Carbone et oxygène aux joints de grains : ségrégation, précipitation 229

6.1.1 Prédiction du taux de ségrégation d'équilibre à température non nulle . . 229

6.1.2 Cas de l'oxygène dans le joint de flexion de 32° autour de l'axe [100] . . 233

6.1.3 Cas du carbone dans le joint de flexion de 32° autour de l'axe [100] . . . 235

6.2 Résistance à la rupture des joints de grains - l'effet du carbone et de l'oxygène 241

6.2.1 Avec une simple ségrégation de carbone ou d'oxygène 243

6.2.2 En présence de la phase mince MoC_x 245

6.2.3 En présence des carbures Mo_2C 247

CONCLUSION GÉNÉRALE 249

Références bibliographiques 253

Annexe 1 263

Annexe 2 267

Annexe 3 271

INTRODUCTION

L'importance technique des métaux réfractaires (groupes VB, VIB) explique qu'il y ait eu de nombreuses études d'un phénomène particulièrement nuisible dans les applications industrielles : la fragilité qu'ils manifestent. En raison de leur haute température de fusion, tous ces métaux peuvent être utilisés à des températures élevées, où ils gardent une bonne résistance mécanique. Toutefois cet emploi est limité, car au voisinage de la température ambiante, ils sont fragiles. Ce phénomène rend d'abord leur usinage difficile et, ensuite, restreint l'utilisation des pièces faites de ces métaux, à une température relativement faible.

Un trait commun des métaux réfractaires est leur structure cristallographique : cubique centrée. On constate expérimentalement que les métaux de structure cubique centrée ont une plus grande tendance à la fragilité que les métaux de structure cubique à faces centrées. A basse température, la grande résistance à la déformation plastique des monocristaux de structure cubique centrée s'explique par le fait que les dislocations-vis dissociées sur deux ou trois plans sont peu mobiles. Ainsi forment-elles plus facilement des empilements que dans le réseau cubique à faces centrées, ce qui conduit à des fortes concentrations locales des contraintes pouvant dépasser la contrainte de clivage.

Dans les polycristaux des métaux de structure cubique centrée, la fragilité se manifeste souvent par une rupture qui se propage principalement le long des joints de grains sans déformation plastique macroscopique préalable. Cette fragilité intergranulaire peut résulter de la résistance à la déformation plastique de l'intérieur de grains, mais il a été trouvé expérimentalement que le comportement mécanique des métaux de structure cubique centrée est lié à la teneur en impuretés et surtout en impuretés non métalliques [1]. Le fait d'imputer la fragilité aux impuretés n'empêche pas certains de penser que les métaux de structure cubique centrée sont intrinsèquement fragiles [2 - 4], c'est à dire que même à l'état ultra-pur, après la recristallisation, la rupture surviendra sans déformation plastique macroscopique. Malgré les nombreuses tentatives pour distinguer le rôle propre de chaque élément non métallique, il y a toujours beaucoup d'ambiguïtés à ce propos, car il est relativement difficile de préparer un matériau contenant une seule impureté : le changement de teneur d'un élément est souvent accompagné du changement simultané de la concentration d'un autre.

Le molybdène a le comportement typique des métaux réfractaires évoqués précédemment. Grâce à sa faible tension de vapeur à la température de fusion (2883 K), il est possible de préparer des bicristaux de haute pureté. De ce fait il se prête bien à l'étude de la fragilité des métaux de structure cubique centrée. Ses applications exigent la stabilité des propriétés mécaniques dans une large plage de température (par exemple de ~ 230 K

à ~ 2600 K pour des embouts de forage à utiliser dans la zone arctique). Or justement, le molybdène technique, ductile à haute température, devient fragile, le plus souvent, déjà au-dessus de la température ambiante. Du fait que le molybdène technique contient beaucoup d'impuretés, celles-ci ont été considérées responsables du comportement fragile du métal. Parmi les impuretés non métalliques, la teneur en oxygène est particulièrement difficile à abaisser, à cause de la grande affinité chimique de cet élément pour le molybdène.

Ainsi, les premières études de la fragilité du molybdène concernaient le rôle de l'oxygène sur le comportement mécanique du molybdène. A ce sujet, tous les résultats sont convergents : l'oxygène est un élément fragilisant du molybdène ; avec l'augmentation de sa concentration, on observe l'augmentation de la température de transition fragile - ductile.

En recherchant un désoxydant du molybdène, il a été trouvé pratiquement que, parmi de nombreux éléments comme Th, Cr, Y, Ti, Nd [5], l'introduction de carbone dans le métal se révèle la méthode la plus efficace pour contrecarrer l'influence néfaste de l'oxygène sur la ductilité du molybdène. Dans un premier temps, des indications pratiques se sont multipliées dans la littérature, disant quelle quantité de carbone "neutralise" telle quantité d'oxygène ou quelle est le "meilleur" traitement thermique (température et temps de maintien, vitesse de refroidissement) pour obtenir le maximum de ductilité [6]. Toutefois, des exceptions à cet effet avantageux du carbone ont été notées [7], ce qui a entraîné des recherches plus approfondies, en vue d'une meilleure compréhension du rôle du carbone sur la ductilité du molybdène.

Au vu des résultats de la bibliographie, on peut penser qu'il y a deux modes d'action du carbone introduit dans du molybdène contenant de l'oxygène:

- son action sur l'oxygène, qui se manifeste par :
 - l'évacuation de l'oxygène contenu dans le métal, en formant avec lui le monoxyde de carbone
 - l'augmentation de la solubilité effective de l'oxygène, ce qui conduit à une diminution de la ségrégation d'oxygène aux joints de grains
- son propre rôle :
 - diminution de la taille des grains
 - formation de précipités dans le volume
 - changement de cohésion des joints de grains lors de sa ségrégation ou précipitation

Dans le molybdène avec une teneur en oxygène importante, l'évacuation de l'oxygène par le carbone est sans doute le phénomène dominant, d'autant plus que la quantité de carbone introduit est faible [8]. Ainsi, certains auteurs [1, 9] prétendent que le rôle bénéfique du carbone sur la ductilité peut s'interpréter uniquement par son action sur la teneur totale en oxygène. Selon Kumar et Eyre [10], le rôle prépondérant du carbone est d'empêcher

la ségrégation de l'oxygène, soit par l'occupation des mêmes sites de ségrégation que l'oxygène (compétition entre ces deux éléments, au bénéfice du carbone), soit par la diminution de la force motrice pour la ségrégation de l'oxygène.

Bien que dans l'opinion de certains auteurs, le piégeage de l'oxygène par le carbone soit le phénomène prépondérant, l'action bénéfique du carbone sur la ductilité du molybdène peut se prolonger par sa propre influence sur les propriétés du métal. Comme exemple, on peut citer la publication de Milner et Bergstrom [8], qui trouvent qu'avec l'augmentation de la teneur du carbone, on observe d'abord une diminution de la concentration en l'oxygène, suivie d'une importante ductilité du métal (2,4 % at. de carbone), mais qu'à partir de 4,3% at. de carbone, la ductilité commence à se dégrader. Dans cette étude comme dans beaucoup d'autres [2, 9, 11 - 15] effectuées sur des polycristaux, le carbone est présent dans le volume du métal et aux joints de grains sous forme de précipités. De ces références la conclusion se dégage que les précipités renforcent la cohésion des joints de grains et de cette façon augmentent la ductilité du métal. Kumar et Eyre [10] essayent d'expliquer cette observation en suggérant que les précipités, étant en épitaxie avec un des grains, diminuent l'énergie des joints, ce qui réduit le risque de rupture intergranulaire.

En ce qui concerne les précipités dans le volume, Tsuya et Aritomi [16] trouvent que la présence des carbures dispersés dans la matrice de molybdène a un rôle bénéfique sur la ductilité du métal. Pour expliquer ce phénomène, Kumar et Eyre [10] proposent un modèle selon lequel les précipités jouent le rôle de sources de dislocations et constituent des barrières pour la propagation des fissures lors de l'amorçage de la rupture fragile.

Enfin, Milner et Bergstrom [8] remarquent la diminution de la taille des grains quand la teneur en carbone augmente. Ce phénomène peut être aussi un des facteurs améliorant la ductilité du molybdène.

Cependant, on trouve aussi l'opinion selon laquelle une faible quantité de carbone a une influence bénéfique sur la ductilité du molybdène, en piégeant l'oxygène, alors qu'une quantité importante a un rôle fragilisant [1]. Selon Olds et Rengstorff [7], la seule différence entre le comportement de l'oxygène et du carbone dans le molybdène se manifeste par le fait que le carbone commence son action fragilisante à partir de 1120 ppm at., tandis qu'une quantité très faible d'oxygène (environ 10 ppm at.) provoque déjà la rupture fragile.

Toutefois, il est difficile d'expliquer les origines de ces opinions discordantes en se fondant uniquement sur les résultats des études faites sur les polycristaux car il n'est pas possible de distinguer l'influence du carbone sur le comportement de l'intérieur des grains de l'influence de cet élément sur la résistance des joints de grains et sur la taille des grains. Il est alors nécessaire d'examiner séparément le comportement des monocristaux et des bicristaux dopés en carbone. Ainsi, une étude effectuée dans notre laboratoire [17, 18] confirme qu'avec l'augmentation de la teneur en carbone présent sous forme de précipités, un monocristal devient de plus en plus ductile ; toutefois, sa résistance à la rupture diminue. Les études menées sur les bicristaux montrent que l'influence du carbone sur des joints de grains

différents cristallographiquement n'est pas identique. Selon les résultats de Kurishita et coll. [19], les carbures de molybdène augmentent la cohésion des joints de flexion autour de l'axe $\langle 110 \rangle$, intrinsèquement fragiles, et diminuent la résistance des autres. Une autre étude de Kurishita et coll. [15] montre qu'avec l'augmentation de la teneur en carbone dans le volume, les précipités intergranulaires renforcent de plus en plus le joint symétrique de flexion de 33° autour de l'axe $\langle 110 \rangle$ et fragilisent de plus en plus le joint de torsion de 33° autour du même axe. Une recherche effectuée dans notre laboratoire [17, 18] indique que, pour les concentrations comprises entre 80 et 160 ppm at., la résistance de tous les joints de flexion autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ couverts de précipités augmente, pour atteindre à 160 ppm at. celle des monocristaux.

Au vu de ces résultats, on peut conclure qu'il existe une relation entre la structure d'un joint à l'état pur et son comportement lorsqu'il est couvert de carbures. Ce phénomène peut expliquer les différences de comportement du molybdène polycristallin dopé en carbone, préalablement fondu sous vide, fritté ou forgé [20], qui par suite de chacune de ces techniques d'élaboration, doit avoir des textures particulières et de ce fait, des distributions (spectres) de caractéristiques cristallographiques des joints de grains pouvant entraîner différents comportements globaux du matériau.

Les techniques d'observation au microscope optique ou au microscope à balayage, étant relativement simples et facilement accessibles, permettent une identification aisée des précipités ; pour cette raison, l'influence des précipités sur la cohésion des joints des grains a été souvent étudiée. L'étude du rôle propre du carbone dans le molybdène n'aurait pas été complète sans analyser l'effet de la ségrégation intergranulaire du carbone sur les propriétés du métal. Comme les techniques d'analyse superficielle n'étaient pas très répandues jusque vers 1980, dans la bibliographie, il n'y a pas beaucoup d'exemples d'études de la ségrégation du carbone dans le molybdène. De plus, leurs conclusions ne sont pas toutes concordantes. Meyer et coll. [21] suggèrent que la ségrégation du carbone diminue la ductilité du molybdène. En 1968, sans donner de preuves expérimentales, Tsuya et Aritomi [16] croient que la ségrégation de carbone augmente la cohésion des joints de grains du molybdène. Vingt ans plus tard, Hiraoka et coll. [14] confirment cette hypothèse, sans mesurer toutefois la concentration du carbone intergranulaire. La seule mesure de l'évolution de la concentration du carbone à l'état ségrégué a été effectuée par Suzuki et coll. [3] : comme leurs prédécesseurs, ils observent l'augmentation de la ductilité du molybdène polycristallin quand la teneur volumique du carbone, qui ségrège aux joints de grains, croît.

En se fondant sur les résultats obtenus à l'aide des polycristaux qui ne reflètent qu'un comportement moyen de tous les joints et de la matrice, il n'est pas possible de se prononcer de manière sûre sur l'influence de la ségrégation du carbone sur la cohésion des joints de grains. Or, comme c'est le cas pour les précipités intergranulaires, on peut s'attendre que

l'influence de la ségrégation sur la résistance des joints de grains dépendra de la structure de ceux-ci.

De plus, l'utilisation des polycristaux dans l'étude de la ségrégation donne souvent des résultats difficiles à interpréter, car si tous les joints sont renforcés au-delà de la résistance du monocristal, la rupture est de type transgranulaire, ce qui ne permet pas de mesurer la ségrégation; si en revanche la ségrégation fragilise les joints, la rupture passe par les joints les moins résistants, ce qui entraîne qu'on analyse la composition chimique d'un type de joints, en ignorant ce qui se passe sur les autres. Plus les grains de polycristaux sont fins, plus les problèmes résultant des ruptures à caractère mixte sont fréquents.

Enfin, les essais mécaniques faits sur les polycristaux souffrent d'un inconvénient difficile à éviter : on risque de mesurer l'effet simultané du carbone sur la cohésion des joints de grains et sur la taille des grains, ce qui encore une fois ne permettra pas de déterminer nettement le rôle propre de la ségrégation du carbone sur la résistance des joints.

L'expérience du laboratoire en matière de cristallogénèse, en particulier pour des métaux réfractaires [4, 18, 22 - 26], nous a incité à mener notre travail expérimental à l'aide de bicristaux de désorientation contrôlée. Ainsi les inconvénients soulignés à propos des études sur polycristaux pourront-ils être évités. De plus, cela ouvre la possibilité de confronter, pour un joint de désorientation donnée, résultats expérimentaux (taux de ségrégation, structure atomique, comportement mécanique) et prédictions issues de simulations sur ordinateur.

A ce jour, à notre connaissance, il n'existe pas de publications avec des résultats d'études de la ségrégation du carbone sur des joints de molybdène de désorientation contrôlée. Ainsi sont nés les objectifs de notre travail :

- distinguer, dans le comportement du molybdène, le rôle propre, revenant au carbone, en réalisant des échantillons exempts d'autres impuretés ;
- étudier la relation entre la structure d'un joint, la concentration intergranulaire de carbone à l'état ségrégué ou à l'état ségrégué et précipité, et le comportement mécanique de ce joint de grains ;
- construire des potentiels interatomiques réalistes pour le molybdène, le carbone et l'oxygène dans le molybdène, afin de modéliser la structure de joints de grains avec des atomes ségrégués, de prévoir la saturation des joints en carbone ségrégué et de tenter de comprendre le caractère fragilisant de l'oxygène et le caractère renforçant du carbone lorsque ces éléments ségréguent aux joints du molybdène.

Notre mémoire est partagé en six parties présentant les différentes approches du phénomène de ségrégation et de précipitation intergranulaires du carbone dans le molybdène.

Le **chapitre 1** a trait à l'élaboration des échantillons bicristallins et aux mesures de la concentration en carbone aux joints de grains.

Nous avons attribué beaucoup d'importance au traitement de purification, afin de pouvoir dégager le rôle revenant uniquement au carbone. La première étape de purification (décarburation) du matériau a pour objet de diminuer la teneur de carbone au maximum, pour que la concentration initiale (très variable) dans le matériau brut n'influence pas les résultats du traitement de carburation postérieur. L'étape suivante est la désoxydation. De l'efficacité de ce traitement dépend le fait que le carbone introduit par la suite aura sa propre action sur les propriétés du molybdène ou s'il servira d'abord à neutraliser l'oxygène résiduel. Correctement mené, le traitement de purification donne l'espoir d'évaluer les propriétés mécaniques du molybdène pur, les résultats de la bibliographie étant douteux à ce sujet.

Le choix de la méthode de carburation par la phase gazeuse repose sur le fait qu'elle conduit à des résultats reproductibles, ce qui libère de l'obligation de doser le carbone dans chaque échantillon. De plus, la méthode produit une répartition homogène du carbone dans les échantillons, ce qui permet d'éviter des traitements d'homogénéisation.

La méthode la plus adaptée pour une étude locale de la ségrégation est la spectrométrie Auger. En procédant à la calibration de l'appareil à l'aide d'étalons de composition connue, il est possible d'effectuer des mesures quantitatives de la concentration intergranulaire.

Les observations des surfaces de la rupture au microscope électronique à balayage permettront de distinguer les échantillons où s'est produite une précipitation.

A la fin de chapitre 1, nous présenterons les résultats des mesures de la concentration intergranulaire du carbone en fonction de teneur de cet élément dans la matrice pour les joints de différentes désorientations et en fonction de la température de début de refroidissement. Plusieurs dépouillements des spectres Auger sont proposés selon la structure de ségrégation supposée et nous discutons les résultats par rapport à différents modèles de ségrégation (McLean, Fowler, BET). Afin d'interpréter correctement les résultats expérimentaux, nous avons dû proposer un modèle simple d'enrichissement des joints au cours du refroidissement après la carburation.

Le **chapitre 2** comporte une comparaison des propriétés mécaniques des joints de grains avec une ségrégation du carbone ou avec une précipitation des carbures par rapport à celle des mêmes joints dans le molybdène pur. Pour les échantillons bicristallins de faible taille, la technique la mieux adaptée pour mesurer la résistance des joints de grains est la flexion 4 points. A l'aide de cet essai mécanique, nous avons déterminé la résistance des joints de grains de flexion de différentes désorientations à l'état pur, avec deux niveaux de ségrégation ou avec une précipitation intergranulaire.

Afin de modéliser la saturation des joints de grains en carbone et de prédire la modification de la structure de joint provoquée par la ségrégation, nous avons effectué la simulation des structures atomiques des joints par une méthode de statique moléculaire utilisée au laboratoire depuis 1968 et perfectionnée depuis [23, 27]. Le **chapitre 3** est consacré à la détermination d'un potentiel à n corps pour le molybdène qui permet de surmonter les multiples défauts des potentiels de paires pour les corps purs. Pour notre étude, son avantage principal, par rapport aux potentiels de paires, consiste en la possibilité de déterminer, de façon précise, des potentiels interatomiques pour les éléments ségrégeants. Les prédictions concernant certaines propriétés et structures atomiques des joints de grains du molybdène pur, obtenues en appliquant le potentiel à n corps que nous avons ajusté, sont comparées avec celles calculées à l'aide d'un potentiel de paire de type Mie et du potentiel à n corps de Finnis et Sinclair [28]. Ainsi, nous pouvons juger l'intérêt de notre potentiel par rapport à celui de Mie, qui a été souvent utilisé par nos prédécesseurs [23], pour simuler les structures des joints purs dans le molybdène et valider la méthode de détermination de notre potentiel par rapport à la démarche de Finnis et Sinclair.

Dans le **chapitre 4**, le lecteur trouvera non seulement les détails concernant le potentiel à n corps décrivant les interactions du carbone avec le molybdène, mais aussi un potentiel pour simuler le comportement de l'oxygène dans le molybdène. L'explication des effets différents de l'oxygène et du carbone dans le molybdène est impossible sans une comparaison de leur action dans les joints de grains, à l'échelle atomique.

La méthode de statique moléculaire appliquée nous permet de calculer, pour l'oxygène et pour le carbone, leurs enthalpies de mélange dans les sites intergranulaires de ségrégation, la séquence d'occupation des ces sites et les limites de saturation de joint à 0 K. Le changement de la structure du joint en fonction de la concentration intergranulaire de soluté est aussi suivi. Bien que les informations recueillies au cours de ces simulations ne correspondent qu'à 0 K, elles constituent le point de départ pour les prévisions concernant la ségrégation à haute température qui sont un des thèmes du chapitre 6.

Les résultats des observations du bicristal contenant le joint de désorientation de 37° à l'état pur ou carburé à différents niveaux, à l'aide d'un microscope électronique à haute résolution pour en déterminer la structure atomique, constituent le contenu du **chapitre 5**. Ces observations nous fournissent de très précieuses informations pour expliquer les valeurs très élevées des concentrations intergranulaires de carbone mesurées expérimentalement par rapport à la saturation des joints prédites par les simulations. Un des résultats majeurs est la mise en évidence d'une nouvelle phase intra et intergranulaire de système Mo-C.

Dans le **chapitre 6**, nous essayons de faire une synthèse de tous les résultats : provenant des différentes techniques expérimentales (spectrométrie Auger, microscopie électronique à balayage et à haute résolution, essais de flexion) et ceux obtenus à l'aide des simulations de structures à l'échelle atomique. Nous examinons tout particulièrement à quel point les simulations à 0 K et un modèle thermodynamique [29] peuvent rendre compte de la ségrégation d'équilibre du carbone et de l'oxygène à haute température.

A partir des observations au microscope électronique à haute résolution des joints carburés et de simulations, à l'échelle atomique, de la décohésion aux joints dopés en carbone ou en oxygène, nous tentons d'expliquer les différences des rôles que jouent l'oxygène et le carbone aux joints de grains du molybdène sur leur comportement mécanique.

Le mémoire s'achèvera par les **conclusions générales**, où nous évaluons ce que ce travail a apporté de nouveau dans la compréhension du comportement du molybdène dopé en carbone ou oxygène. Nous indiquons aussi la suite possible de ce travail, surtout dans le domaine des simulations et des observations au microscope électronique à haute résolution.

CHAPITRE 1

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SEGREGATION DU CARBONE AUX JOINTS DE BICRISTAUX ORIENTES

Nous avons cherché à établir des relations entre la concentration du soluté ségrégué aux joints de grains du solvant et :

- les conditions extérieures, comme la température à laquelle se fait la ségrégation, la vitesse de refroidissement qui suit le traitement de mise en solution du soluté, la teneur en soluté dans le volume ;
- la structure du joint, caractérisée par la désorientation entre deux grains et la position du plan de joint.

Notre étude a été conduite sur des bicristaux de flexion symétrique autour de l'axe $\langle 100 \rangle$, dopés en carbone de façon contrôlée et dans lesquels l'analyse chimique des joints de grains a été faite par spectrométrie Auger après la rupture intergranulaire in situ.

L'étude de la ségrégation d'un élément nécessite un bon contrôle du niveau des impuretés dans la matrice et ensuite un dopage avec une grande précision. C'est pourquoi il est aussi important d'évoquer les méthodes de purification des bicristaux (§ 1.1.1), que de présenter les conditions de dopage en carbone (§ 1.1.2).

Le dosage du carbone présent dans la matrice de molybdène a été conduit par la méthode de fusion oxydante sur un appareil de type LECO. L'analyse consiste à brûler l'échantillon dans un flux d'oxygène qui, réagissant avec le carbone, forme du dioxyde de carbone. Celui-ci est dosé par chromatographie en phase gazeuse. Le résultat est comparé à des valeurs obtenues à l'aide d'étalons à teneurs en carbone connues. Par cette méthode, la limite de détection du carbone dans le molybdène est 80 ppm at. . Dans la plage des concentrations que nous avons explorée, la précision des mesures est de ± 40 ppm at. . Pour les faibles concentrations, particulièrement au-dessous de 80 ppm at., il est recommandé [30] d'utiliser une autre méthode de dosage, dite par radioactivation avec des particules chargées, qui est réputée plus sensible et plus reproductible que la méthode de fusion oxydante, mais à laquelle nous n'avons pas pu avoir accès avec suffisamment de souplesse.

| | Eléments chimiques | | | | | | | | |
|-----------------------|--------------------|-----|----|----|------|------|------|------|------|
| | H | C | N | O | Si | S | Fe | Ni | W |
| quantité [ppm at.] | < 100 | 160 | 27 | 54 | < 70 | < 10 | < 40 | < 30 | < 50 |

Tableau 1.1 Impuretés dans le molybdène à l'état brut de livraison.

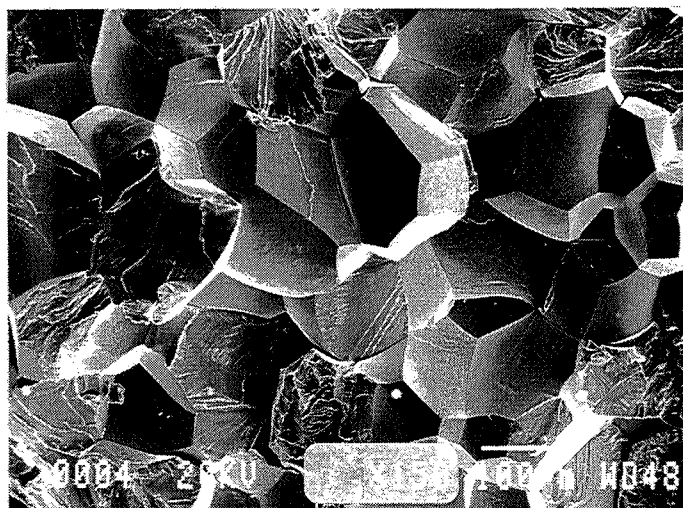


Figure 1.1 Surface de la rupture, majoritairement intergranulaire, d'un polycristal de molybdène à l'état brut de livraison.

Il est utile de noter que des essais comparatifs entre les deux méthodes précédentes effectués sur les échantillons censés avoir la même teneur en carbone [22] ont montré que le dosage par radioactivation donne des valeurs de concentration systématiquement plus faibles (même d'un ordre de grandeur). De ce fait, il est possible que nos valeurs de concentration en carbone données par la méthode de la fusion oxydante soient surestimées.

1.1 ELABORATION ET TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS BICRISTALLINS

La méthode de préparation des bicristaux se compose de deux étapes :

- par une technique de zone fondue flottante obtenue par bombardement électronique, fabrication de barreaux monocristallins sous forme de cylindres de diamètre 5 mm, de longueur 150 mm, d'axe parallèle à $\langle 100 \rangle$,
- soudage, par bombardement électronique, de deux barreaux désorientés par flexion autour de $\langle 100 \rangle$ le long d'une génératrice.

Ce procédé a été mis au point dans notre laboratoire et décrit en détail par Kobylanski [22, 24]. Il permet de préparer des bicristaux de métaux réfractaires, orientés avec une précision de $\pm 1^\circ$.

Le molybdène, à l'état brut de livraison (tableau 1.1), après fusion sous vide, présente une importante quantité d'impuretés métalliques et non métalliques, ce qui se manifeste par une grande fragilité intergranulaire (figure 1.1).

Le premier passage d'une zone fondue flottante sous un vide de 10^{-3} Pa, lors de la fabrication d'un monocristal, permet de diminuer la teneur globale en impuretés métalliques au-dessous de 32 ppm at. (dont tungstène 30 ppm at.) [22, 24].

Cette fusion sous vide facilite l'élimination de l'oxygène sous forme d'oxydes volatils ou de monoxyde de carbone [31]. Au cours d'un passage de la zone fondue, sa teneur diminue de 3000 ppm at. à une valeur au-dessous de la limite de détection de la méthode par radioactivation (quelques ppm at.), mais pour les passages suivants, la concentration en oxygène peut augmenter jusqu'à 50 ppm at. [22], car le molybdène est beaucoup plus sensible à l'oxydation lorsqu'il est à l'état liquide.

Pendant le premier passage de la zone fondue, la quantité d'azote descend de 260 ppm at. à une valeur au-dessous de la limite de détection (quelques ppm at.) et reste inchangée au cours des fusions ultérieures [22].

La fusion sous vide secondaire n'a qu'une faible influence sur la teneur de carbone dans le molybdène. Dans notre cas, la teneur en carbone du molybdène brut est très variable et toujours supérieure à ce qu'annonce le fournisseur (cf. tableau 1.1) : elle est comprise

entre 220 et 700 ppm at. . Après un passage de zone fondue, les teneurs en carbone mesurées se situent dans la même fourchette. Pour atteindre des concentrations plus faibles en carbone, il est donc nécessaire d'appliquer aux échantillons bicristallins un traitement de décarburation.

1.1.1 PURIFICATION

Décarburation

Après fusion sous vide, le carbone peut se trouver en solution solide, sous forme de précipités ou à l'état libre sous forme de graphite. La dissolution du graphite dans le réseau de molybdène est régie par l'enthalpie libre de la réaction suivante :



avec $[C]_{\alpha}$: carbone en solution solide dans le molybdène

$<C>$: carbone sous forme de graphite

ΔG°_T : enthalpie libre standard en $[J \cdot mole^{-1}]$

Pour ces deux formes de carbone, on peut envisager les réactions suivantes qui conduisent à la décarburation du molybdène :



où l'indice "g" désigne la substance en phase gazeuse



L'analyse de ces données thermodynamiques permet de sélectionner les réactions les plus favorables. D'abord on peut remarquer que le carbone en solution solide est plus facile

à enlever que le graphite (comparaison des réactions 1 et 2 ou 3 et 4). Parmi les gaz pris en compte dans les réactions présentées, l'oxygène est considéré comme le décarburant le plus efficace [11, 31, 33, 34]. La preuve expérimentale de l'efficacité de la décarburation sous oxygène a été fournie par exemple par Touboul et coll. [11] qui, après un recuit d'une heure à 2100 K, sous une pression de $2 \cdot 10^{-3}$ Pa d'oxygène, observent la diminution de la teneur en carbone, dosé par radioactivation, de 3200 à 2 ppm at. .

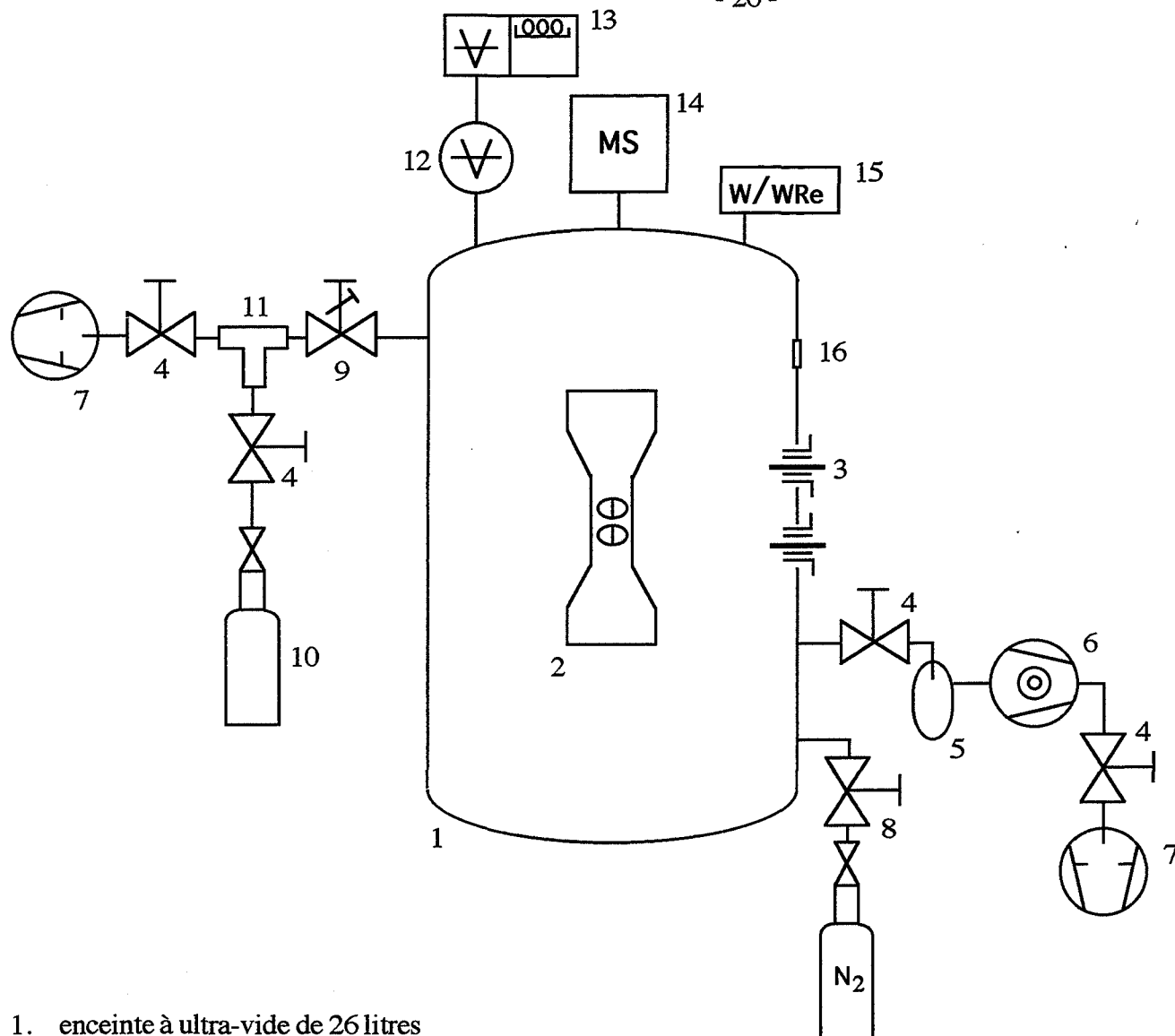
La décarburation sous vapeur d'eau (réactions 3 et 4) est théoriquement aussi efficace que la décarburation sous oxygène, mais en pratique, on est obligé d'utiliser l'hydrogène comme porteur de la vapeur d'eau ; celui-ci déplace l'équilibre des réactions 3 et 4 vers la gauche, ce qui rend finalement ces réactions un peu moins favorables que les réactions 1 et 2. Toutefois, l'utilisation d'hydrogène humide pour décarburer le molybdène peut être envisageable, comme en témoigne la bibliographie [15, 32].

Comme l'indique l'expression de l'enthalpie libre de la réaction 5 dans nos conditions expérimentales ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa H_2 et $1,3 \cdot 10^{-5}$ Pa CH_4), l'hydrogène sec n'est pas décarburant à des températures supérieures à 600 K. Or, une décarburation efficace ne peut avoir lieu que si la température est supérieure à 1800 K pour que la diffusion du carbone dans le molybdène soit suffisamment rapide. Nous avons vérifié expérimentalement qu'un recuit à 2400 K sous flux continu d'hydrogène ne provoque aucun changement de teneur de carbone dans la matrice du molybdène. Par ailleurs, un tel traitement présente un inconvénient : l'hydrogène diffuse à l'intérieur des échantillons et joue un rôle sur leur fragilité, dont nous discuterons dans le chapitre 2. Si on veut éviter cette fragilisation, il vaut mieux ne pas effectuer la décarburation sous hydrogène humide.

Les effets mentionnés précédemment nous ont conduit à choisir, comme gaz décarburant, l'oxygène en appliquant la même pression partielle ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa) que Touboul et coll. [11]. Pour avoir une diffusion rapide du carbone dans la matrice du molybdène, nous avons choisi la température 2400 K. En ce qui concerne la durée du traitement, elle a été fixée à 4 heures, car nous avons trouvé expérimentalement qu'à partir de 3 heures, la concentration de carbone se situe au-dessous de notre limite de détection (80 ppm at.) et on n'observe aucune ségrégation de cet élément aux joints de grains par spectrométrie Auger. En se fondant sur les résultats de Touboul et coll. [11], on peut penser que la teneur en carbone dans nos bicristaux est alors de l'ordre de quelques ppm at. .

Désoxydation

Les calculs thermodynamiques effectués par Lorang [31] montrent que le risque de pollution en oxygène en cours de décarburation est minime; la pollution ne dépasse pas 1 ppm at. . Les expériences de cet auteur confirment ses prévisions théoriques : le dosage de



1. enceinte à ultra-vide de 26 litres
2. plaque chauffante en tungstène (avec deux échantillons bicristallins)
3. arrivées de courant
4. vanne manuelle "tout métal"
5. piège à azote liquide
6. pompe turbomoléculaire
7. pompe à palettes
8. vanne de remise sous pression atmosphérique
9. vanne de dosage à commande piézo-électrique ou à commande thermomécanique
10. gaz décarburant : O_2 ou gaz carburant : CH_4 , $H_2 + 2\% CH_4$
11. chambre d'introduction des gaz de haute pureté
12. jauge de pression
13. appareil d'indication de la pression pour la commande d'ouverture de la vanne 9
14. spectromètre de masse
15. thermocouple W/WRe
16. hublot

Figure 1.2 Schéma des installations pour le traitement de purification et de carburation.

l'oxygène dans le molybdène après décarburation révèle la même concentration en cet élément que dans le métal d'origine ayant subi la fusion sous vide. L'oxygène gazeux ne se dissout donc pas dans le molybdène. Il reste à enlever l'oxygène contenu initialement dans l'échantillon.

Au traitement à 2300 K sous la pression d'hydrogène 10^{-3} Pa, qui était utilisé par nos prédécesseurs au laboratoire [4, 23], nous avons préféré un recuit sous vide poussé qui d'ailleurs est réputé être un moyen de désoxydation plus efficace [31]. A basse température, on peut observer la formation de MoO_3 ; au-dessus de 1700 K l'oxygène se combine sous forme de MoO_2 et MoO ou s'élimine à l'état atomique [31]. Le processus de désoxydation se poursuit jusqu'à ce que le rapport des nombres d'atomes d'oxygène et de molybdène dans la phase gazeuse soit le même que dans le métal. Ainsi, une désoxydation efficace requiert une température élevée et le meilleur vide possible pendant le traitement.

Quand le molybdène est riche en impuretés qui ont le pouvoir de piéger l'oxygène (comme Al ou Si), la cinétique d'évaporation est limitée par la diffusion de l'oxygène en volume. Ainsi, la désoxydation dépend de la pureté du métal d'origine.

Dans le but de désoxyder nos échantillons, à la suite du traitement de décarburation, nous avons appliqué un recuit à 2400 K, sous un vide d'environ $5 \cdot 10^{-7}$ Pa, le meilleur vide qu'on peut atteindre avec notre installation (figure 1.2) à cette température. Compte tenu du temps important (entre 10 et 20 heures), nécessaire pour évacuer tout l'oxygène de l'enceinte du four, la température de recuit ne pouvait pas dépasser 2400 K. Pendant toute la durée du traitement, la présence d'oxygène dans l'enceinte était contrôlée par un spectromètre de masse. Après ce traitement, la teneur en oxygène résiduel est suffisamment faible pour que cet élément ne puisse être détecté aux joints de grains par un spectromètre Auger.

1.1.2 DOPAGE CONTRÔLÉ EN CARBONE

La bibliographie indique un certain nombre de méthodes de carburation du molybdène : diffusion de carbone à partir d'une couche de graphite déposée à la surface du molybdène [14] ou à partir d'une suspension de graphite dans l'essence dans laquelle est plongé l'échantillon [16], dissolution de graphite dans le molybdène liquide [7]. Ces méthodes ont été utilisées pour déterminer par exemple la limite de solubilité ou étudier la précipitation. Elles sont difficiles à appliquer dans les études de ségrégation, où il faut préparer des échantillons homogènes et surveiller précisément l'état du carbone introduit.

Nous avons préféré effectuer le dopage en carbone au cours de traitements sous une atmosphère gazeuse, qui permettent d'obtenir en une seule opération une répartition homogène du carbone en solution solide et en état de ségrégation intergranulaire.

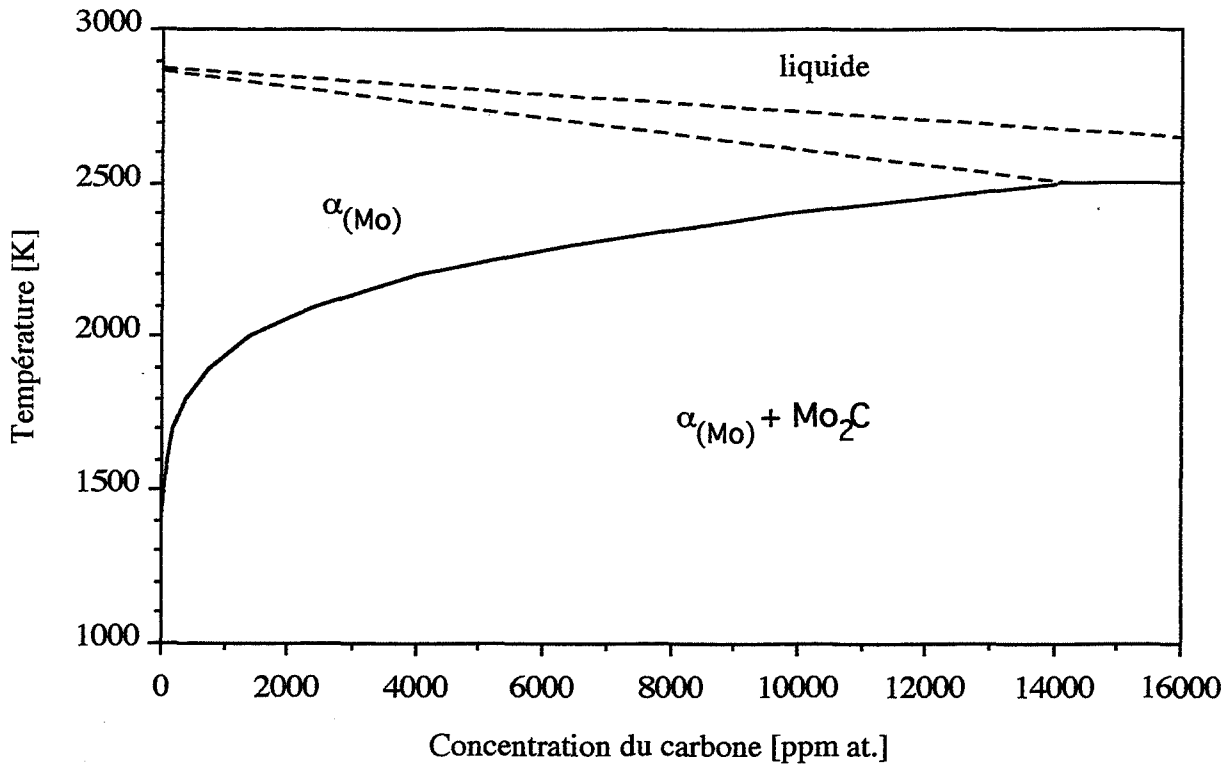


Figure 1.3 Solubilité du carbone dans le molybdène [36].

$$C_v^s = 1,55 \cdot 10^8 \exp \left[- \frac{190790 \frac{J}{mol}}{RT} \right]$$

Les principaux facteurs jouant sur les résultats de ces traitements sont : température et temps de traitement, composition de l'atmosphère, vitesse de refroidissement.

Les atmosphères les plus couramment utilisées sont très riches en carbone comme $C_7H_{16} + H_2$ [15], CH_4 [10], C_2H_4 [17, 18, 31], C_2H_2 [35]. Elles permettent d'obtenir une très large gamme de concentrations en carbone. Toutefois leur utilisation est limitée car, avec le temps et la température de traitement et la teneur en carbone de l'atmosphère, s'accroît le danger de pollution en carbone de l'élément chauffant et de la jauge de pression de l'installation (figure 1.2), qui altère les caractéristiques électriques de ces éléments. Ainsi, notre choix d'atmosphère de traitement de carburation s'est porté sur le méthane pur pour des traitements de courte durée et un mélange de 2% de méthane avec de l'hydrogène, dans les autres cas.

Pour le traitement de dopage, il est commode de se placer au voisinage de la température de solubilité maximale. La partie du diagramme d'équilibre relatif à la limite de solubilité de carbone dans le molybdène a été déterminée complètement par Rudman [36], et ensuite confirmée à l'aide d'une autre méthode de dopage en carbone par Lorang et coll. [33]. Les autres données de la littérature concernant la limite de solubilité sont peu fiables, à cause d'erreurs expérimentales [37, 38] ou d'erreurs d'interprétation des résultats [16]. Comme l'indique la figure 1.3 [36], le maximum de solubilité du carbone dans le molybdène apparaît vers 2500 K. Les limites techniques de notre installation nous ont interdit d'effectuer les traitements de carburation au-dessus de 2400 K, où la limite de solubilité s'élève à 10860 ppm at. . Quelques traitements de dopage ont été aussi effectués à des températures plus basses (par exemple à 1650 K) pour obtenir des états de précipitation voisins de l'équilibre.

Le contrôle de haute température d'un échantillon dans l'enceinte sous ultravide pose toujours beaucoup de problèmes car d'un côté, la plupart des thermocouples sont étalonnés seulement jusqu'à 2100 K et de l'autre côté leurs indications peuvent être faussées par l'évaporation du métal d'échantillon, qui est d'autant plus importante que la pression est faible et la température élevée. Pour ces raisons, nous avons utilisé, au cours des traitements, plusieurs méthodes de contrôle de la température des échantillons :

- par le thermocouple W / WRe enfoncé dans l'élément chauffant,
- par le pyromètre HOT SHOT,
- par les paramètres de courant électrique appliqué à l'élément qui, préalablement, ont été reliés à sa température, en observant le point de fusion des différents métaux (Ag, Ni, Pt, Cr, Mo) posés (comme nos échantillons) sur celui-ci.

Dans la plage de température 1300 à 2100 K, où les trois méthodes sont valables, la dispersion de leurs indications ne dépassait pas ± 50 K ; pour les températures plus élevées nous avons supposé la même incertitude.

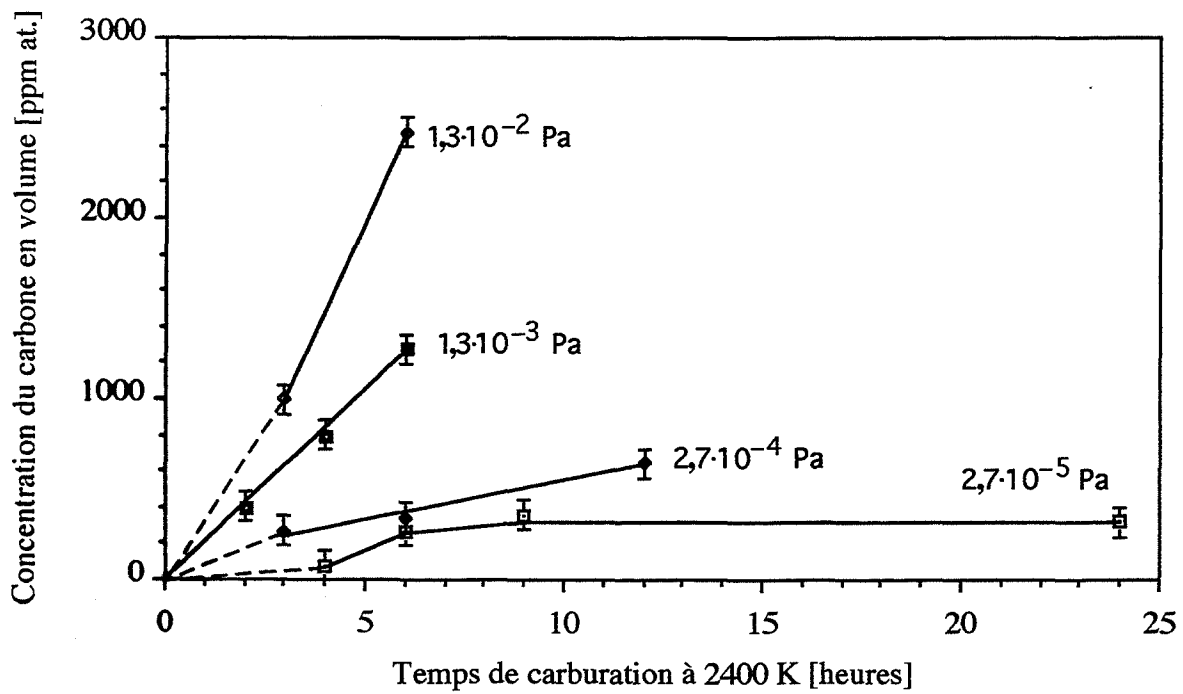


Figure 1.4 Résultats des traitements de carburation à 2400 K en fonction de temps de maintien et de la pression partielle du méthane, pour les échantillons d'épaisseur 1 mm.

Cinétique de carburation

On rappelle que le phénomène de dissolution d'un gaz dans un métal est composé des étapes suivantes:

- 1 - dissociation des molécules du gaz
- 2 - adsorption à la surface du métal (la dissociation peut avoir lieu à la surface après adsorption)
- 3 - diffusion du gaz à l'état atomique vers l'intérieur du métal

Pour un gaz formant des molécules diatomiques (par exemple H_2 , O_2 , N_2), sa solubilité dans un métal à l'équilibre avec l'atmosphère est proportionnelle à la racine carrée de la pression du gaz (loi de Sieverts [39]), sous condition que la solution qui se forme soit diluée. Pour des faibles pressions du gaz, la vitesse de dissolution dépend de la valeur de la fraction de la surface recouverte par ces molécules (isotherme de Langmuir). L'état de surface du métal devient ainsi le paramètre qui contrôle la dissolution et qui peut déplacer l'état d'équilibre dans le temps. Bien que les formes mathématiques de ces lois ne s'appliquent pas au méthane, les mêmes facteurs physiques (pression, température, adsorption) devraient influencer l'équilibre entre le carbone dans l'atmosphère et dans le métal.

L'efficacité des traitements de carburation dans les conditions que nous avons choisies apparaît sur la figure 1.4, qui représente la variation de la concentration du carbone dans le molybdène, en fonction du temps et de la pression partielle du méthane pour les traitements effectués à 2400 K. Pour la plus faible pression du méthane appliquée ($2,7 \cdot 10^{-5}$ Pa), l'équilibre est atteint rapidement : à partir de 6 heures de carburation, l'équilibre est maintenu à 360 ppm at. Pour des traitements effectués sous des pressions plus élevées nous n'avons pas pu atteindre l'équilibre. La prolongation des traitements est déconseillée à cause de la pollution des éléments du four par le carbone, et ce d'autant plus que la pression en CH_4 est élevée.

Les traitements appliqués dans notre étude permettent d'introduire facilement dans le molybdène des quantités du carbone variant entre 80 ppm at. (limite de détection par la méthode de fusion oxydante) et 2500 ppm at. (limite pratique imposée par notre installation).

Quelques essais ponctuels (à 2400 K pendant 6 heures), que nous avons effectués sous des pressions encore plus élevées : $1,3 \cdot 10^{-1}$, $2,7 \cdot 10^{-1}$ et 13 Pa de méthane, ont donné respectivement 8200, 11700 ppm at. (1,2% at.) et 5,5 % at. de carbone sous forme de carbures dans le volume et à la surface extérieure des échantillons. Pour la suite de notre travail, où une distribution homogène du carbone en solution solide est exigée, les traitements dans ces conditions sont à éviter.

En supposant que la carburation est contrôlée par diffusion du carbone dans le volume, il est possible de calculer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Il est voisin à 20 min, d'après le coefficient de diffusion déterminée par Lorang [33] :

$$D = (1,04 \pm 0,50) \cdot 10^{-6} \exp \left[- \frac{1,434 \pm 0,039}{k T} \right] \quad (1.1)$$

où D et Do sont exprimée en m²/s et la chaleur d'activation en eV/atome.

La durée des traitements effectués pour la carburation, toujours supérieure ou égale à deux heures (cf. figure 1.4), assure donc l'homogénéité de la teneur en carbone des échantillons.

Le fait que le temps expérimental nécessaire pour obtenir l'équilibre avec l'atmosphère est largement supérieur au temps estimé (20 min), indique que la carburation est contrôlée par la dissociation et l'adsorption des molécules du gaz à la surface des échantillons et non pas par la diffusion du carbone dans la matrice de molybdène.

1.1.3 EFFET DU REFROIDISSEMENT APRÈS DOPAGE

Particulièrement pour les éléments en solution solide interstitielle, le risque de ségrégation hors équilibre pendant le refroidissement est important. Leurs grandes vitesses de diffusion par rapport aux éléments en substitution leur permettent de migrer même pendant un refroidissement rapide. Pour maintenir des structures formées à haute température, des vitesses de trempe très élevées sont nécessaires. Par exemple, dans les aciers austénitiques de type 316L, même après une trempe à la vitesse 530 K/s, une ségrégation intergranulaire hors équilibre de bore a été observée [40]. Nous allons analyser ce problème pour le système molybdène - carbone.

Les coefficients de diffusion à 2400 K du carbone [33] et d'autres éléments interstitiels (par exemple de l'azote et de l'oxygène [41]) dans le molybdène sont d'environ 10⁻⁹ m²/s, c'est à dire 10⁵ fois supérieurs au coefficient d'autodiffusion du molybdène et aux coefficients de diffusion de nombreux éléments substitutionnels dans le molybdène. Les deux modes de refroidissement appliqués, la simple coupure du chauffage du support des échantillons ou le soufflage simultané d'azote gazeux par une buse au voisinage de l'échantillon, conduisent à des vitesses de refroidissement quasiment identiques, ne dépassant pas 150 K/s. Dans ces conditions, il est nécessaire de vérifier si un enrichissement en carbone des joints de nos échantillons peut se produire pendant le refroidissement après dopage.

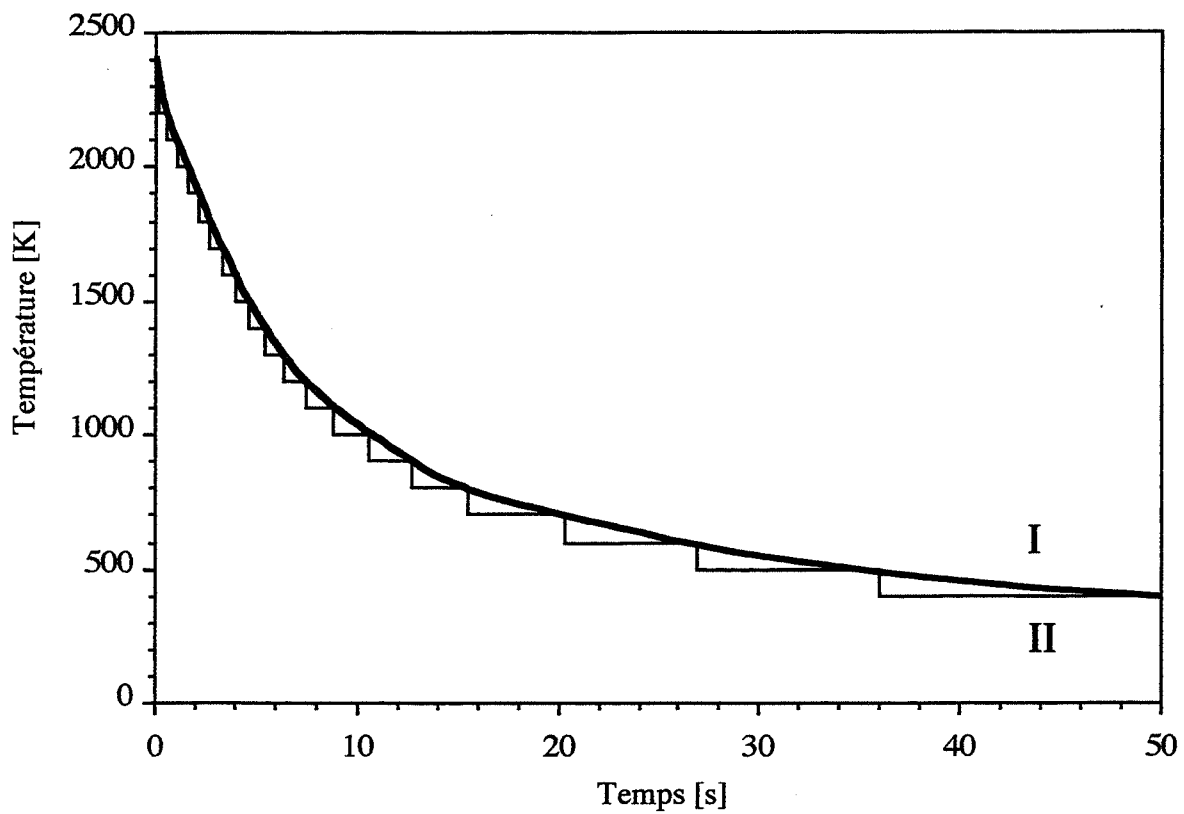


Figure 1.5 Refroidissement après le traitement de dopage à 2400K

I - courbe expérimentale

II - une approximation de la courbe expérimentale
prise pour le calcul d'enrichissement pendant le refroidissement

Le modèle d'enrichissement le plus souvent utilisé est celui proposé par McLean [42]. Il donne une relation entre la concentration au joint C_j^t après un temps de maintien t à la température plus basse que celle de début de trempe et le coefficient de diffusion D , la largeur du joint d , la concentration dans le volume C_v , la limite de saturation du joint C_j^s , la concentration initiale au joint C_j^o :

$$\frac{C_j^t - C_j^o}{C_j^s - C_j^o} = 1 - \exp\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{d \frac{C_j^s}{C_v}}\right)^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{d \frac{C_j^s}{C_v}}\right) \quad (1.2)$$

Afin de pouvoir l'appliquer, il faut considérer le refroidissement comme une succession de trempes avec une vitesse infiniment grande et des maintiens à des températures constantes pendant des temps t . Plus les paliers sur la courbe de refroidissement (correspondant aux maintiens) sont rapprochés, meilleure est l'approximation de la courbe réelle $T = f(t)$ (courbe I sur la figure 1.5). Toutefois, dans ce calcul (fonction (1.2)), le choix des décréments de la température et des durées de paliers influencent les résultats relatifs à l'enrichissement total du joint pendant le refroidissement. Il faut être très prudent dans leur interprétation, car ils n'ont sûrement qu'une valeur approximative.

En première approximation, nous supposons tout d'abord que la courbe de refroidissement est constituée de paliers espacés du même décrément de température : ainsi la durée de chaque palier est différente (courbe II sur la figure 1.5). Dans le calcul, nous avons pris :

- la largeur de joint égale à 5 Å,
- le coefficient de diffusion du carbone selon l'équation (1.1),
- la concentration de carbone dans le volume C_v égale à $8,8 \cdot 10^{-5}$ (cf. § 1.3.2).

Ainsi, nous avons constaté que l'application du modèle de McLean à notre cas, pour les températures examinées (entre 1900 et 2400 K), conduit à prévoir une concentration égale à la saturation, quelque soit la température de début de trempe, ce qui est en contradiction avec nos observations (§ 1.3.2). Cette divergence peut venir du fait que dans le modèle de McLean à chaque instant t , le rapport de la concentration au joint C_j^t et de la concentration dans le volume C_v est supposé constant, ce qui est vrai uniquement pour le système qui se comporte que le système se comporte selon une isotherme de Henry ($C_j = K \cdot C_v$, où K est une constante indépendante de C_j). Or, dans notre cas (§ 1.3), comme dans la grande majorité des cas de ségrégations intergranulaires, les systèmes obéissent à une isotherme de McLean ou de Fowler-Guggenheim, pour lesquelles K dépend fortement du recouvrement [43].

Malgré le manque de confirmation fiable par le modèle de McLean, il est fort probable que les vitesses de trempe que nous avons été capables d'imposer dans notre installation ne

permettront pas d'éviter un enrichissement des joints pendant le refroidissement. Nous serons amenés à proposer un autre modèle d'enrichissement des joints de grains pendant le refroidissement (cf. § 1.3.4).

Au passage on peut remarquer que, pour l'oxygène, l'enrichissement pendant la trempe est plus faible que pour le carbone bien que les vitesses de diffusion soient du même ordre de grandeur. Cette différence provient de la limite de solubilité maximale dans le volume qui pour l'oxygène est moindre [23]. Il en résulte qu'il devrait être plus facile de maintenir une ségrégation d'équilibre d'oxygène établie à haute température, que de carbone.

1.2 MESURE DE LA CONCENTRATION INTERGRANULAIRE À L'AIDE D'UN SPECTROMÈTRE AUGER

La fragilité intergranulaire du molybdène peut être mise à profit pour mesurer les ségrégations aux joints de grains par une technique d'analyse de surface, sous réserve d'effectuer la rupture (intergranulaire) in situ. La méthode d'analyse superficielle devrait autant que possible remplir les conditions suivantes :

- le signal recueilli doit provenir du plus faible nombre de couches atomiques parallèles à la surface,
- avoir une bonne résolution latérale, ce qui permet d'une part observer la surface et de choisir la plage à analyser et d'autre part de faire une analyse très locale,
- permettre la quantification des résultats,
- se caractériser par une faible limite de détection.

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse de surface [44], la spectrométrie Auger permet un bon compromis entre toutes ces conditions.

1.2.1 CONDITIONS D'ACQUISITION DES SPECTRES AUGER

Nous avons mené les analyses de la composition des joints de grains de molybdène sur un spectromètre Auger CAMECA équipé d'un analyseur semi-dispersif MAC 3. Pour ce type d'analyseur, la résolution est constante pour toute la plage d'énergie des électrons. Les échantillons bicristallins subissaient une rupture par choc, à l'intérieur du spectromètre, sous ultravide ($5 \cdot 10^{-8}$ Pa). Les surfaces de rupture sont plates et orientées toujours de la même manière par rapport au canon à électrons et à l'axe de l'analyseur. Ceci permet d'éliminer l'influence sur les mesures de la rugosité des surfaces et de l'angle d'orientation de la plage analysée par rapport à l'analyseur.

La forte affinité entre le molybdène pur et l'oxygène résiduel de l'enceinte se manifeste sur les spectres enregistrés quelques minutes (en général une dizaine) après la rupture, bien que la présence du carbone sur la surface analysée rende l'adsorption de l'oxygène plus difficile. La contamination en carbone est visible après quelques dizaines de minutes : l'intensité du pic de carbone croît alors avec le temps d'exposition. Il est cependant possible d'acquérir au moins une dizaine de spectres par échantillon avant que la pollution n'intervienne.

Nous n'avons pas été les seuls à constater la quasi impossibilité de nettoyer complètement, par abrasion ionique, une surface de molybdène contenant des atomes de carbone. Suzuki et coll. [3] ont rencontré le même problème. Pendant l'abrasion, le carbone se redépose à la surface du métal, qui est activée par le bombardement des ions. Pour cette raison, il n'était pas possible de mesurer le profil de ségrégation en fonction de la distance du plan de joint. Pour surmonter ce problème, il faudrait placer, à proximité du molybdène, un getter chimique pouvant attirer les atomes de carbone quittant la surface de molybdène, au cours de l'abrasion.

L'excitation de la surface a été produite avec un faisceau d'électrons primaires d'énergie 3 keV, d'intensité $8 \cdot 10^{-8}$ A et de diamètre d'environ 1 μm . L'équipement du spectromètre avec un détecteur d'électrons secondaires et le faible diamètre du faisceau primaire permettent d'observer la surface analysée. Dans le cas où la rupture est partiellement transgranulaire, cela donne la possibilité de limiter les analyses aux plages intergranulaires.

L'acquisition des spectres Auger a été effectuée en mode direct. Pour identifier et quantifier les éléments, nous nous sommes servis des pics suivants :

| | | |
|-----------|------------------|--------|
| molybdène | transition : MNN | 184 eV |
| carbone | transition : KLL | 267 eV |
| oxygène | transition : KLL | 510 eV |

Les énergies de ces pics sont bien éloignées les unes des autres, ce qui fait qu'aucune déconvolution des spectres n'est nécessaire.

Spectres typiques

A titre d'illustration, nous avons sélectionné des spectres correspondant à un certain nombre de cas typiques de la distribution du carbone sur les surfaces intergranulaires analysées. Les enregistrements entre 100 et 300 eV, montrant les pics du molybdène et les différentes formes de pic de carbone, sont présentés sur les figures 1.6 à 1.9. Les spectres plus complets correspondants, entre 100 et 520 eV, sont donnés dans l'annexe 1.

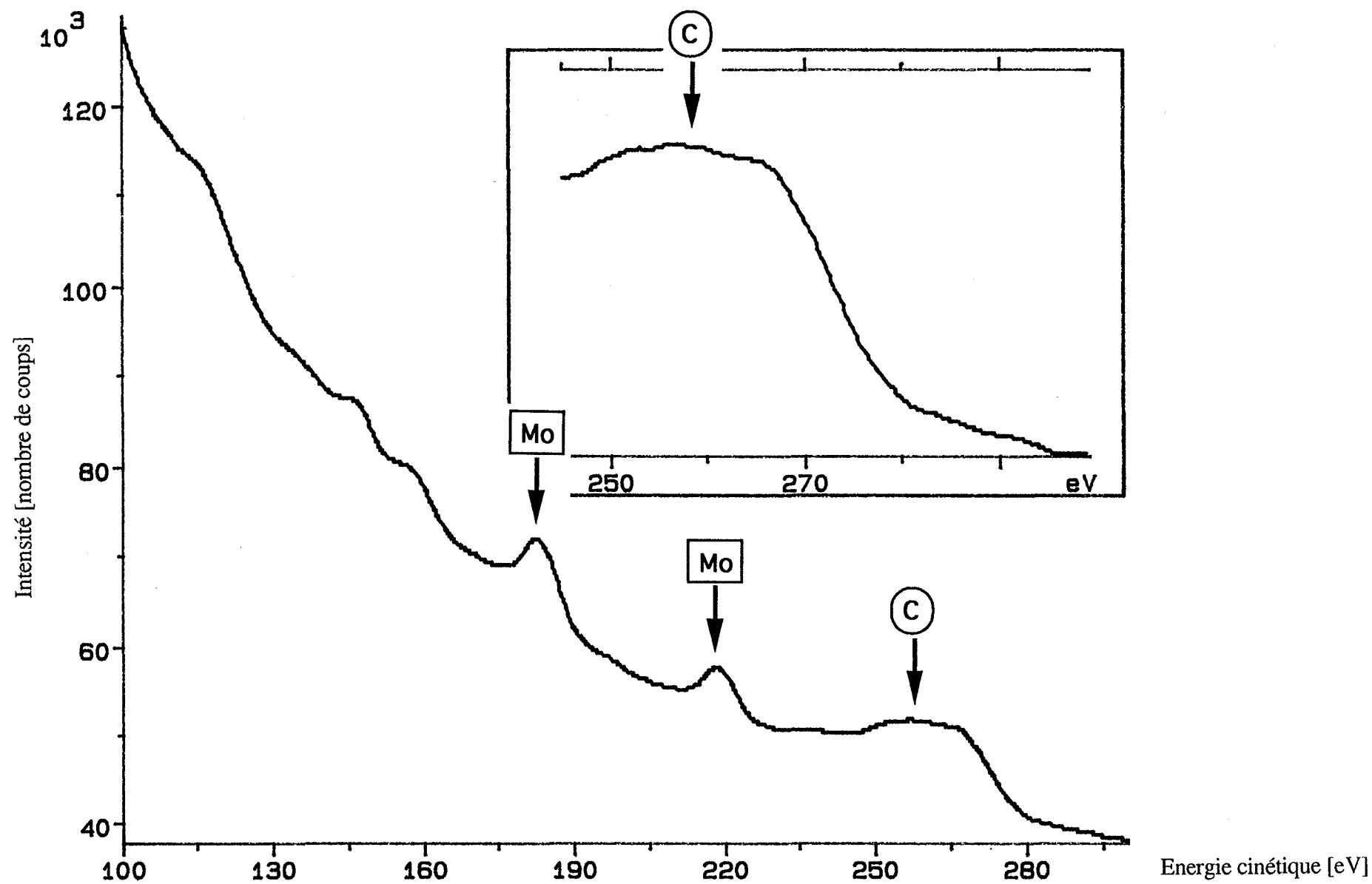


Figure 1.6 Spectre des électrons provenant d'une surface intergranulaire dans le molybdène brute de livraison, polué en carbone et en oxygène (cf. annexe 1).

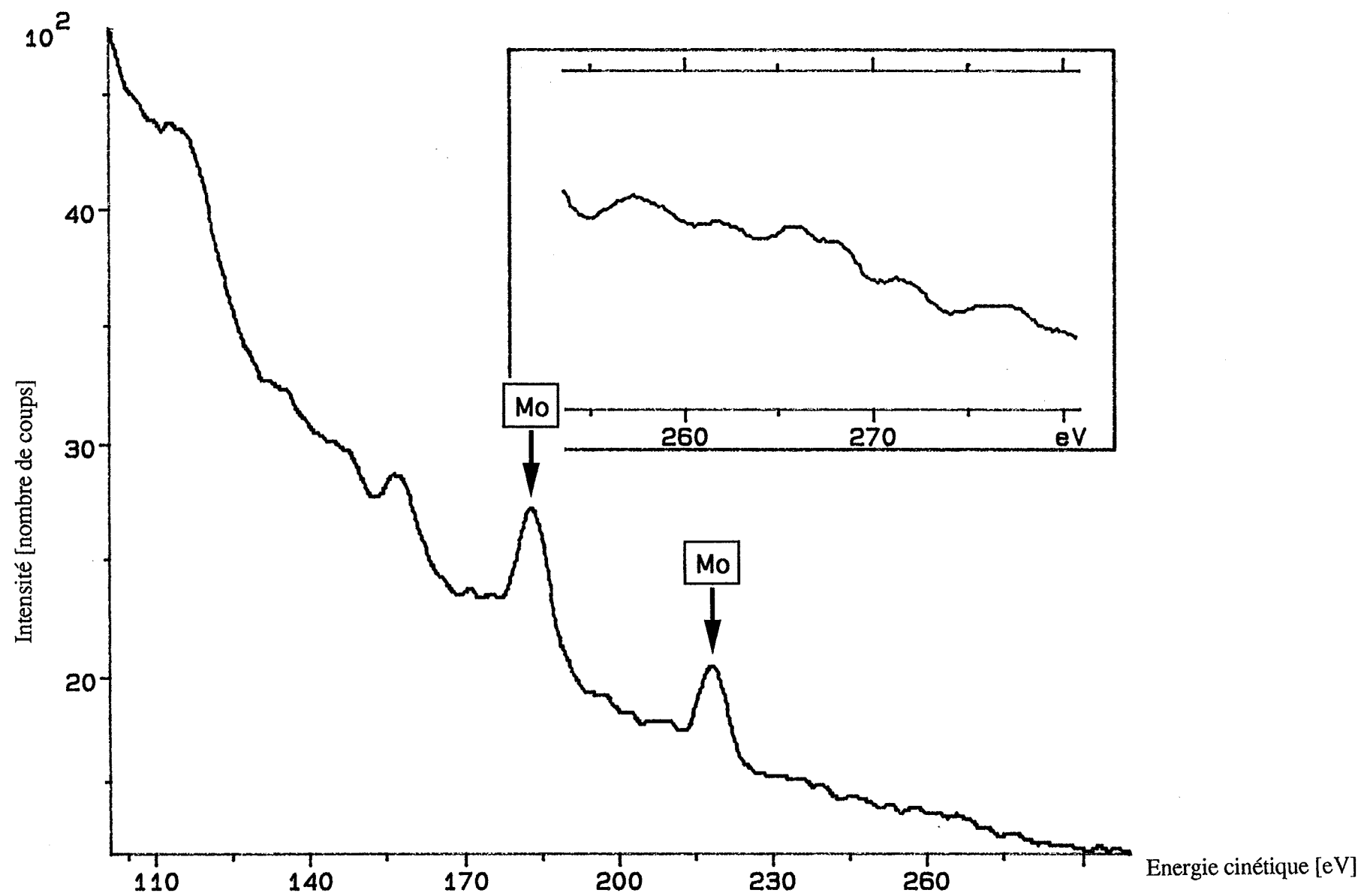


Figure 1.7 Spectre des électrons provenant d'une surface intergranulaire dans le molybdène purifié.

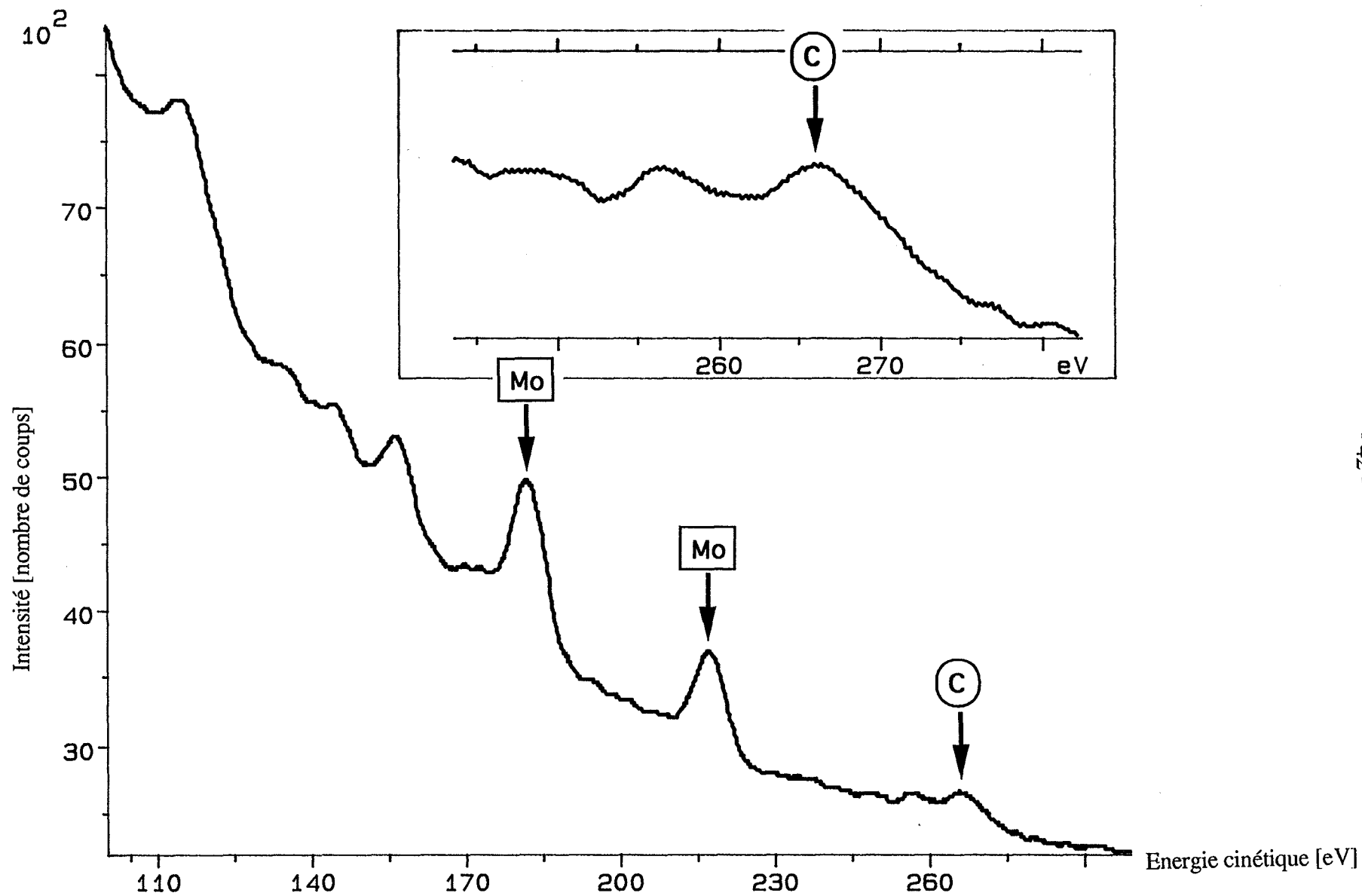


Figure 1.8 Spectre des électrons provenant d'une surface intergranulaire dans le molybdène purifié et ensuite dopé en carbone.

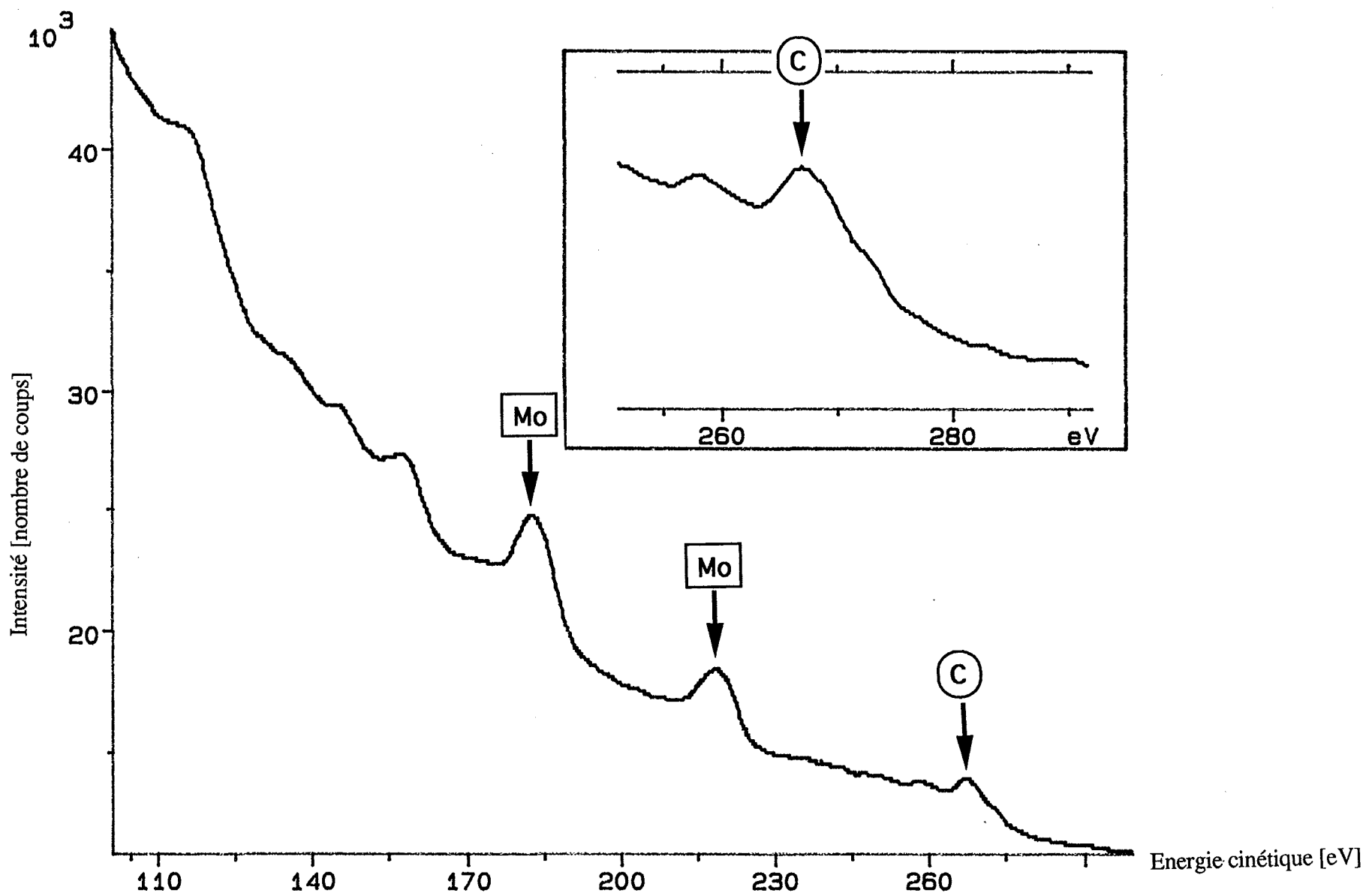


Figure 1.9 Spectre des électrons provenant d'une surface de carbure de molybdène Mo_2C .

Les cas présentés sont les suivants :

- molybdène polycristallin brut de livraison ou bicristal directement après le soudage par bombardement électronique : les surfaces de joints de grains sont couvertes de graphite (figure 1.6) ; on note aussi la présence d'oxygène (annexe 1) ;
- bicristal purifié selon la procédure décrite dans le § 1.1.1 : on ne détecte aucun pic du carbone (figure 1.7), ni de l'oxygène (annexe 1) ;
- bicristal carburé, afin d'obtenir une ségrégation intergranulaire du carbone : un pic du carbone est observé (figure 1.8), la surface intergranulaire est libre d'oxygène (annexe 1). Par comparaison avec l'exemple présenté, les spectres donnés dans la bibliographie [3, 23] proviennent des surfaces intergranulaires assez pauvres en carbone.
- surface de carbure de molybdène Mo_2C , nettoyée par abrasion ionique ; l'enregistrement correspondant (figure 1.9) nous servira de spectre de référence (cf. § 1.2.2 et annexe 2).

Sur les spectres provenant des surfaces intergranulaires avec une concentration en carbone forte ou modérée, le pic de carbone d'énergie 267 eV est précédé par deux autres pics d'intensité faible, correspondant aux énergies 258 et 250 eV. Pour les très faibles concentrations en carbone, le pic 250 eV n'émerge pas du bruit de fond. Les trois pics précédents sont bien visibles sur le spectre du carbure Mo_2C (figure 1.9). Dans le cas d'une précipitation intergranulaire visible au MEB, la forme des pics de carbone est la même que sur les spectres correspondant à une forte ségrégation.

1.2.2 DÉPOUILLEMENT QUANTITATIF DES SPECTRES

La façon la plus simple de présenter les résultats des analyses Auger est de se contenter du calcul des rapports de hauteurs ou d'aires de pics. On peut alors suivre, de manière qualitative, l'évolution de la concentration des éléments, en fonction d'un paramètre, par exemple relatif aux conditions de traitement [3]. Une méthode de quantification des résultats souvent utilisée est celle de Palmberg [45]. Elle se fonde sur la notion de coefficient de sensibilité relative, déterminé pour chaque élément dans des conditions d'acquisition des spectres bien définies (type de spectromètre, état de surface de l'échantillon, condition d'analyse ...). Comme ces conditions sont pratiquement impossibles à reproduire, la méthode n'est pas universelle et ne peut pas servir, en toute rigueur, à comparer les résultats provenant de différents échantillons et/ou appareils.

Afin d'obtenir des valeurs de concentrations indépendantes des conditions opératoires, il faut se référer à des spectres obtenus sur des étalons bien choisis [46]. Dans notre cas (un système binaire), l'utilisation d'un étalon homogène contenant les deux éléments est suffisant. Ainsi, pour déterminer la concentration du carbone dans le molybdène, nous avons choisi un étalon de Mo_2C , préparé par frittage et dont la stoechiométrie a été vérifiée par dosage chimique.

La possibilité de faire un dépouillement quantitatif des spectres Auger résulte du fait que le nombre d'électrons Auger qui proviennent d'un élément est proportionnel à sa concentration atomique. Il existe de nombreux facteurs de proportionnalité entre la concentration de l'élément donnant le signal et l'aire de son pic Auger. Grâce à des études spécifiques, certains paramètres sont faciles à estimer (facteur de rétrodiffusion, libre parcours moyen) ; la plupart sont mal connus ou difficiles d'accès (section efficace, transmission de l'analyseur, rugosité de la surface ...). Généralement, on peut transcrire l'aire d'un pic sous la forme :

$$A_i = k_s k_i (1 + r_i) F_i \Gamma_i$$

- avec k_s : facteur relatif aux conditions opératoires (intensité et incidence du faisceau primaire, rugosité de la surface, angle de collection et de transmission de l'analyseur, amplification diverse du signal ...)
- k_i : facteur de la transition Auger choisie de l'élément i (section efficace d'ionisation, probabilité de désexcitation de type Auger ...)
- $1 + r_i$: facteur de rétrodiffusion
- F_i : facteur de forme du pic. Du fait que les formes des pics du molybdène et du carbone dans l'étalon et dans les échantillons analysés ne changent pas, on peut supposer que le rapport de ces facteurs (qui apparaîtra dans les expressions) est égal à 1.
- Γ_i : fonction de la distribution atomique de l'élément i . C'est une intégrale, sur la profondeur, de la contribution de la distribution atomique de l'élément i dans l'intensité du signal Auger. Puisque la matière entre la surface et une profondeur z est constituée de n couches d'épaisseur d , la fonction de distribution atomique prend la forme d'une somme discrète des contributions de toutes les couches :

$$\Gamma_i = \sum_{n=1}^{\infty} (Y_i)^{n-1} \cdot X_i(n) \cdot N(n) \cdot d \quad (1.3)$$

- avec $X_i(n)$: concentration atomique de l'élément i dans la couche n
- $N(n)$: densité atomique de la couche n
- Y_i : coefficient de transmission des électrons Auger
- d : épaisseur d'une couche atomique (supposée constante)

Pour l'étalon (matériau homogène), la fonction de distribution atomique (équation (1.3)) se simplifie, pour donner :

$$\Gamma_i^e = \frac{N^e X_i^e d^e}{1 - Y_i^e}$$

Ainsi l'aire du pic de l'élément i dans l'étalon est :

$$A_i^e = k_s^e k_i (1 + r_i^e) F_i^e \frac{N^e X_i^e d^e}{(1 - Y_i^e)}$$

La composition connue de l'étalon permet de déterminer les facteurs des transitions Auger k_C et k_{Mo} , en fonction du facteur des conditions opératoires k_s^e .

Dans le cas de la ségrégation de l'élément i sur m couches et en absence de cet élément dans le volume, la fonction de distribution atomique devient :

$$\Gamma_i = \sum_{n=1}^m N_i(n) (Y_i^s)^{n-1}$$

avec $N_i(n)$: nombre d'atomes de l'élément i par unité de surface de la couche n
 Y_i^s : coefficient de transmission des électrons Auger de l'élément i à travers une couche superficielle

La fonction de distribution atomique de l'élément z de la matrice s'exprime par :

$$\Gamma_z = N_z \frac{1 - (Y_z^s)^m}{1 - Y_z^s} + N d \frac{(Y_z^s)^m}{1 - Y_z}$$

avec N_z : nombre d'atomes de l'élément z par unité de surface de chaque couche
 N : densité atomique de l'élément de la matrice
 Y_z : coefficient de transmission des électrons Auger de l'élément z à travers une couche de la matrice
 Y_z^s : coefficient de transmission des électrons Auger de l'élément z à travers une couche avec ségrégation

Pour la ségrégation des solutés dans les sites interstitiels, la densité atomique de l'élément constituant la matrice est la même dans les couches superficielles et dans le volume :

$$N_z = N d$$

L'introduction des facteurs des transitions Auger k_i et k_z (dans notre cas k_C et k_{Mo}) calculés à partir du spectre - étalon permet de calculer la valeur inconnue du nombre d'atomes de l'élément i (qui ségrège), par unité de surface.

Un exemple de dépouillement numérique d'un spectre Auger (figure 1.8) est présenté dans l'annexe 2. En s'appuyant sur les résultats des simulations des structures atomiques des joints de grains contenant les atomes de carbone (cf. chapitre 4), nous avons supposé que la ségrégation se fait sur une couche atomique de chaque côté du plan du joint ($m=1$). Nous avons aussi posé l'égalité de coefficient de transmission des électrons Auger du molybdène à travers une couche de la matrice et à travers la couche avec ségrégation ($Y_{Mo}^s = Y_{Mo}$).

Les dépouillements des spectres Auger avec l'hypothèse de la ségrégation sur plusieurs couches ($m=2$ ou $m=3$) ont été effectués avec le coefficient de transmission des électrons Auger de carbone Y_C^s calculé pour la matrice de molybdène et en supposant que dans chaque couche la concentration de carbone est identique.

1.2.3 DÉFINITION DE LA CONCENTRATION DANS LE CAS DES SOLUTIONS INTERSTITIELLES

Pour les études comparatives d'évolution de la concentration, sa définition a une importance secondaire. Le plus souvent, on prend le rapport du nombre d'atomes de soluté et du nombre total d'atomes dans le système ; pour les faibles concentrations, le nombre total peut être remplacé par le nombre d'atomes de solvant. En revanche, les calculs thermodynamiques, comme la démarche de McLean [42], nécessitent de prendre en compte le nombre de sites pouvant être occupés; Celui-ci est égal au nombre total d'atomes pour les solutions en substitution et la définition habituelle de la concentration en soluté est alors convenable. Par contre, pour une solution interstitielle, la définition pertinente doit être, pour la concentration en volume :

$$C_v = \frac{n_i}{N_{inter}} \quad (1.4)$$

avec n_i : nombre d'atomes de soluté dans les sites interstitiels

N_{inter} : nombre de sites interstitiels dans le volume

Pour pouvoir déterminer le nombre de sites interstitiels, il faut connaître la structure cristalline du solvant. Dans les réseaux cubiques centrés, il existe deux types de sites pouvant accueillir des atomes étrangers : les sites tétraédriques et les sites octaédriques. En comparant la taille des sites interstitiels avec celles des solutés comme C et O, on peut penser que les sites tétraédriques sont plus favorables. Cette prédiction est d'ailleurs confirmée par les simulations de la dissolution d'un atome de carbone ou d'oxygène dans l'un ou l'autre site interstitiel du molybdène (§ 4.1.2). Toutefois, il faut remarquer que, pour le carbone, la différence entre les enthalpies de mélange dans les sites tétraédriques et octaédriques est faible (tableau 4.2).

Dans le réseau cubique centré, il y a 6 sites tétraédriques et 2 atomes de métal par maille élémentaire. Dans le volume, la densité des sites substitutionnels s'élève à $6,4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, ce qui conduit à la densité de sites tétraédriques d'environ $19,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Ainsi la concentration en soluté interstitiel, dans le volume, calculée habituellement par rapport au nombre d'atomes du solvant est-elle trois fois supérieure à celle qui résulte de la définition 1.4 (calculée par rapport au nombre des sites tétraédriques).

Pour définir la concentration intergranulaire des atomes étrangers (en état de ségrégation), nous allons prendre les hypothèses suivantes :

- le rapport du nombre des sites interstitiels et substitutionnels est le même dans le volume et au joint de grains
- le nombre d'atomes ségrégés présents, en moyenne, sur une surface de rupture intergranulaire est égal à la moitié du nombre total des atomes ségrégés.

De cette façon, la concentration au joint peut être exprimée par :

$$C_j = \frac{2 N_i}{3 N_z} \quad (1.5)$$

avec C_j : concentration des atomes i ségrégeant sur les sites interstitiels d'un joint de grains

N_i : nombre d'atomes i par unité de surface de joint, détecté par le spectromètre Auger

N_z : densité superficielle moyenne des sites substitutionnels,
(pour le molybdène : $1,6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$)

En réalité, la densité des sites interstitiels dépend avant tout de la structure du joint. Des critères énergétiques peuvent favoriser ou éliminer certains sites en fonction du type d'atomes étrangers. En particulier, le remplissage de sites substitutionnels au joint par des solutés de type interstitiel peut être examiné, même si dans le réseau parfait cela n'était pas possible. Bien que la densité des sites interstitiels au joint soit difficile à estimer précisément,

il nous semble, dans une première approche, que le facteur 3 de l'équation (1.5) soit acceptable, en vue des simulations des structures intergranulaires (chapitre 4).

1.3 RÉSULTATS

Nous présentons les résultats des mesures de la concentration en carbone aux joints de grains de molybdène, effectuées à l'aide du spectromètre Auger du laboratoire. Pour chaque point expérimental, nous avons analysé une dizaine de plages de la surface de rupture intergranulaire de deux ou trois échantillons bicristallins (§ 1.2.1).

Du fait que nous n'avons pas pu déterminer le profil de concentration du carbone en fonction de la distance au plan du joint (§ 1.2.1), les dépouillements des spectres Auger ont été effectués en prenant différentes hypothèses concernant l'épaisseur de la zone de ségrégation : une, deux ou trois couches atomiques de chaque côté du plan du joint.

Les concentrations dans le volume et aux joints de grains reportées ont été calculées respectivement selon les formules (1.4) et (1.5). Pour les hypothèses de la ségrégation sur plusieurs couches, la concentration intergranulaire (m^{-2}) est la somme des concentrations dans chaque couche, supposées indépendantes de l'ordre de la couche. La limite de détection du carbone (C_j^{\min}), pour le spectromètre Auger utilisé, a été estimée à 0,08 pour l'hypothèse de la ségrégation sur une couche de chaque côté du plan du joint.

Sur les figures relatives à ces grandeurs, nous avons indiqué d'une part, la dispersion des résultats des mesures de la concentration intergranulaire et d'autre part l'incertitude des mesures de la concentration en volume (± 40 ppm at.) et de la température du traitement de ségrégation, ± 50 K (§ 1.1.2). En ce qui concerne les origines de la dispersion des mesures de la concentration intergranulaire, on peut indiquer :

- la rupture qui n'est pas complètement intergranulaire,
- localement, le partage inégal du carbone sur deux surfaces créées par la rupture ; or, dans la formule (1.5), nous avons supposé que sur chaque surface intergranulaire de la rupture, il y a la moitié de la ségrégation totale au joint (raisonnement statistique),
- léger changement du plan du joint, ce qui entraîne une modification de la structure du joint et en même temps peut influencer les conditions opératoires d'acquisition des spectres Auger (rugosité, angle de collection des électrons),
- imprécision de la détermination de l'aire des pics Auger, à cause de la difficulté de soustraire correctement le spectre continu d'électrons.

L'étude a été complétée par l'observation des surfaces de rupture au microscope à balayage (§ 1.3.5), de manière à s'assurer que pour la majorité des cas étudiés, les joints de grains sont exempts de précipités décelables à cette échelle d'observation.

1.3.1 CONCENTRATION INTERGRANULAIRE DU CARBONE EN FONCTION DE SA TENEUR DANS LA MATRICE

Pour l'étude de la ségrégation du carbone en fonction de sa teneur dans la matrice du molybdène, les dopages en carbone ont été effectués à la même température (2400 K), en changeant le temps, la pression et la composition de l'atmosphère de traitement. De cette façon, l'influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de ségrégation est la même pour tous les échantillons. Nous présentons ensemble (figure 1.10) les résultats pour les joints de flexion de désorientation de 14°, 22°, 32°, et 37°, les concentrations intergranulaires étant évaluées en prenant les trois hypothèses : ségrégation sur une couche, deux couches ou trois couches de chaque côté du plan du joint. La concentration du carbone dans le volume est donnée sur deux échelles : pour l'une, elle est calculée par rapport au nombre de sites tétraédriques dans le réseau parfait (équation (1.4)) ; pour l'autre, elle se réfère au nombre d'atomes de molybdène (ppm at.).

On peut constater que la concentration intergranulaire de carbone augmente d'abord très rapidement quand l'enrichissement du volume en cet élément progresse. La partie de la courbe (jusqu'à 400 ppm at.) correspondant à une concentration relativement faible en carbone dans le volume, par rapport à la limite de solubilité à 2400 K qui s'élève à 10860 ppm at. [33, 36], est difficile à tracer précisément à cause de la grande dispersion des résultats ; toutefois sa pente semble très raide. Les courbes $C_j(C_v)$, d'allure sigmoïdale atteignent pratiquement un plateau pour $C_v \geq 1000$ ppm at. .

La précipitation au joint, observée par MEB, sur la surface de rupture, se produit à partir de la concentration en volume $C_v \approx 4,3 \cdot 10^{-4}$ (1300 ppm at.). Tous les joints examinés comportant $C_v = 8,2 \cdot 10^{-4}$ (2460 ppm at.) sont en grande partie couverts de précipités identifiés par la suite comme Mo_2C (§ 1.3.5). La limite de solubilité observée ne correspond pas à la température de début de refroidissement (2400 K), ce qui indique qu'un enrichissement des joints pendant le refroidissement a lieu : nous observons une ségrégation hors équilibre et une précipitation pendant le refroidissement. Ceci confirme les prévisions (§ 1.1.3) selon lesquelles un enrichissement des joints se produit au cours de refroidissement après dopage. Nous pouvons constater que l'évaluation du nombre d'atomes de soluté pouvant arriver au joint pendant le refroidissement (§ 1.1.3) est surestimée ; pour une température de début de refroidissement supérieure à 1400 K, elle prévoyait la saturation des joints, même pour la plus faible concentration étudiée de carbone dans le volume ($C_v = 8,8 \cdot 10^{-5}$).

concentration intergranulaire C_j [fraction atomique]

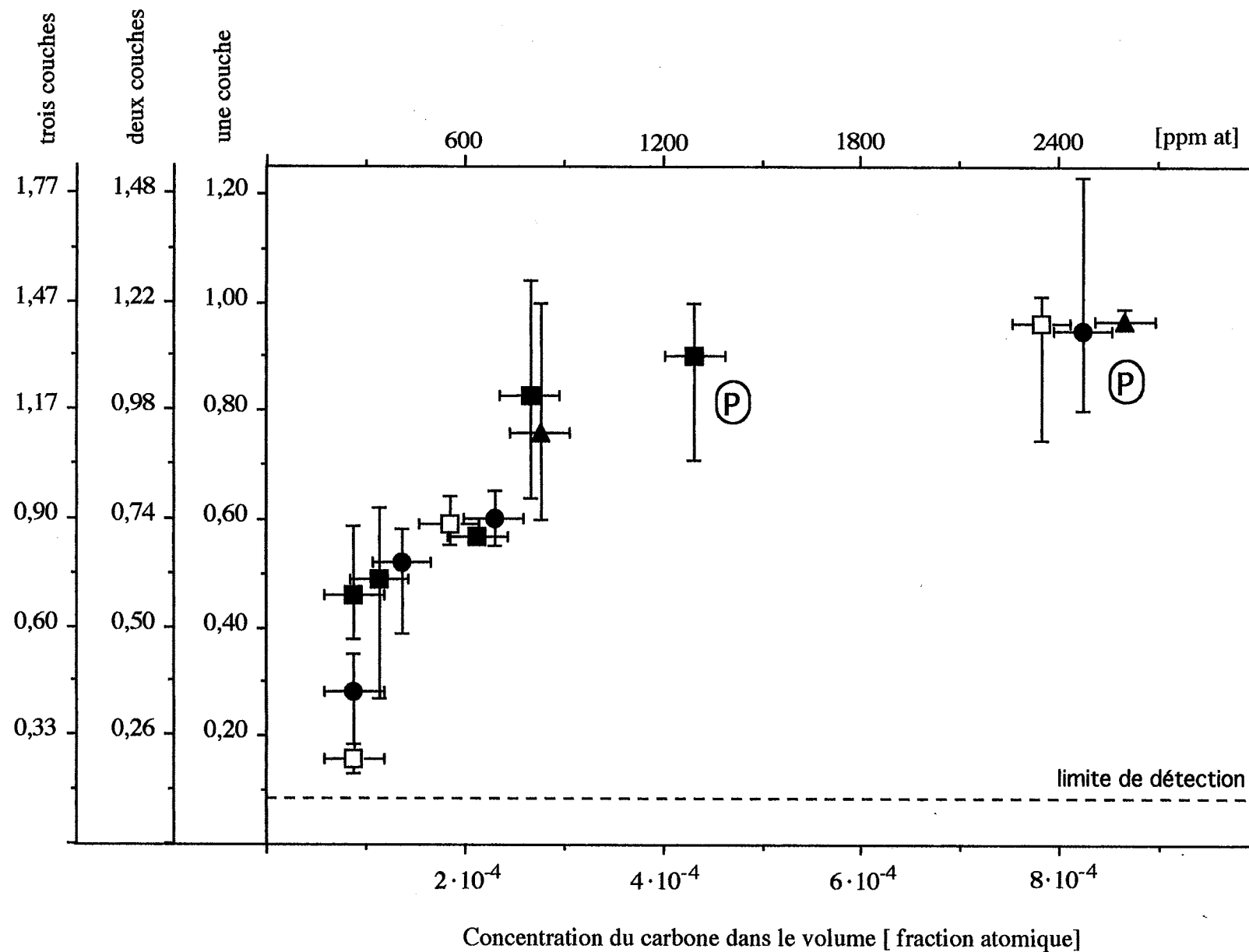
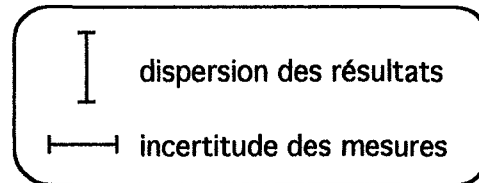


Figure 1.10 Concentration intergranulaire en fonction de teneur du carbone dans le volume,
pour les joints :

■ 37°
● 32°
▲ 22°
□ 14°

après un refroidissement de 2400K, obtenue par les dépouillements des spectres Auger, selon que l'on suppose que la ségrégation se fait sur une, deux ou trois couches.



Ⓟ - précipités intergranulaires observés par MEB

Concentration intergranulaire du carbone
[fraction atomique]

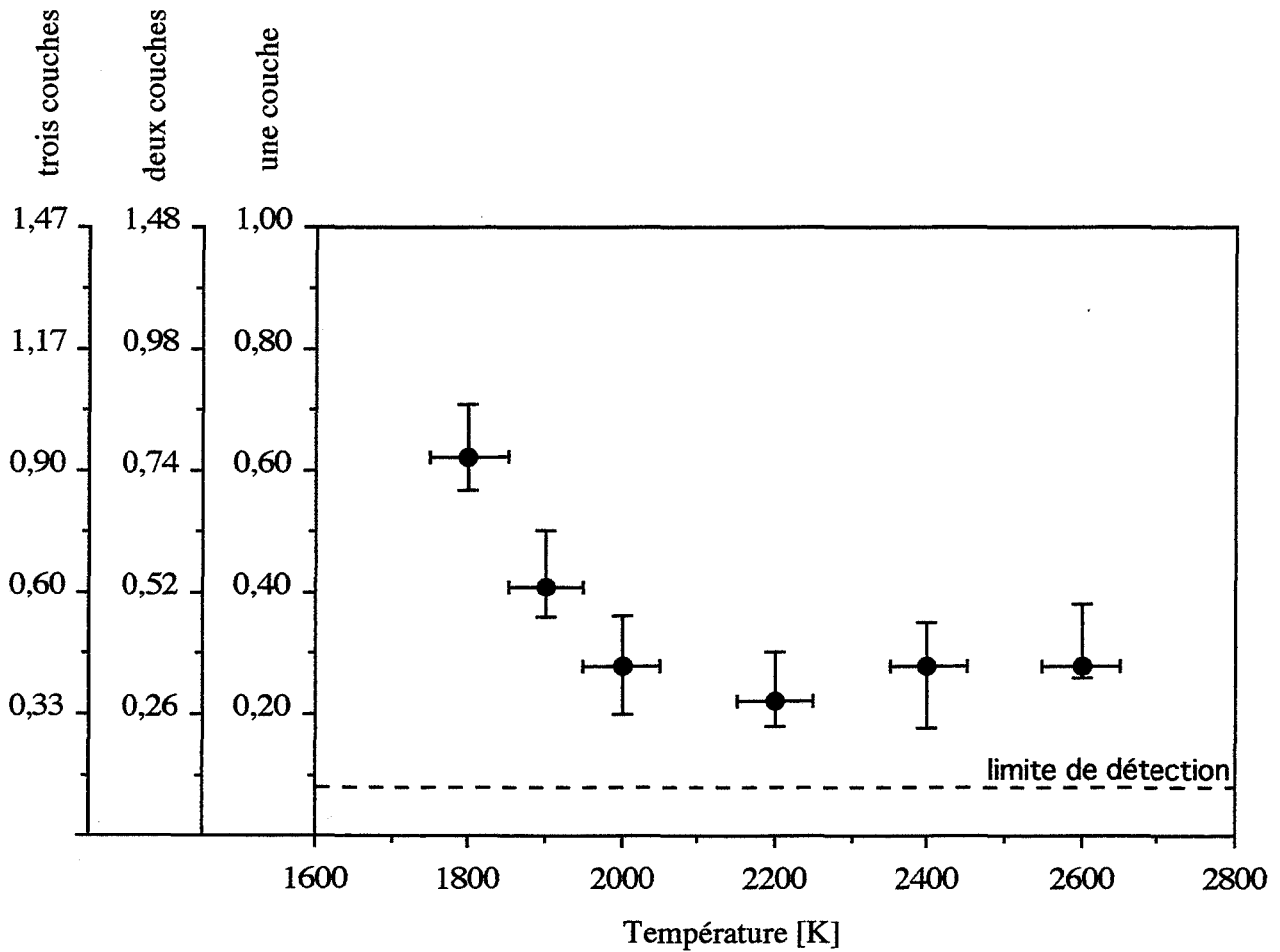


Figure 1.11 Concentration intergranulaire du carbone au joint de désorientation de 32°, en fonction de la température de début de refroidissement, pour la teneur du carbone dans le volume 260 ppm at.

Concentration en fonction de la désorientation du joint de grains

Pour les quatre joints examinés, de désorientations 14°, 22°, 32°, 37°, il n'apparaît pas de différences flagrantes dans la concentration intergranulaire, pour la même quantité de carbone dans le volume.

On note tout de même, pour la plus faible concentration du carbone introduit dans le volume $C_v = 8,8 \cdot 10^{-5}$, l'enrichissement plus faible du joint de désorientation 14° par rapport au joint de désorientation 32°, lui-même plus faible que celui du joint de désorientation 37°. Toutefois, pour les concentrations de carbone en volume légèrement plus importantes, la concentration du carbone aux joints 14°, 32° et 37° est pratiquement identique, avec une faible dispersion des résultats.

1.3.2 CONCENTRATION INTERGRANULAIRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE DÉBUT DE TREMPE

Dans le but d'examiner le taux de ségrégation en fonction de la température, dans un large domaine de celle-ci, une série d'échantillons préalablement purifiés ont été dopés à 2400 K afin d'obtenir dans le volume 260 ppm at. ($C_v = 8,8 \cdot 10^{-5}$) de carbone. Cette teneur en carbone correspond à la limite de solubilité de 1726 K. A la suite du traitement de dopage, les bicristaux ont subi un recuit d'une heure à des températures entre 1800 et 2600 K, afin d'atteindre l'équilibre entre le volume et le joint à ces températures. Ensuite, ils ont été refroidis rapidement par la coupure de chauffage. Les résultats les plus complets ont été obtenus pour le joint de flexion de 32°. Ils sont consignés sur la figure 1.11, la concentration intergranulaire étant calculée selon différentes hypothèses concernant la ségrégation sur : une, deux ou trois couches de chaque côté du plan de joint.

Avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 2100 K, une décroissance rapide de la concentration intergranulaire C_j est observée, au-delà de cette température une légère croissance de C_j est perceptible.

1.3.3 CONFRONTATION AVEC DES MODÈLES CLASSIQUES DE SÉGRÉGATION INTERGRANULAIRE

Pour les concentrations obtenues en posant l'hypothèse de la ségrégation sur une couche, nous avons appliqué le modèle de McLean [42] et le modèle de Fowler - Guggenheim [47]. L'hypothèse de la distribution du carbone ségrégé sur plusieurs couches, prise pour le dépouillement des spectres Auger, nous a conduit à utiliser le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [48].

La confrontation des résultats expérimentaux avec les modèles a consisté à déterminer l'énergie de ségrégation et la limite de saturation des joints en utilisant les valeurs expérimentales $C_j = f(C_v)$ (figures 1.10), puis à comparer les prévisions des modèles concernant la courbe $C_j = f(T)$ avec les points expérimentaux (figure 1.11).

Toutefois, les températures de début de trempe (figures 1.10 et 1.11) ne peuvent pas être considérées comme celles de la ségrégation mesurée car une précipitation intergranulaire est observée dans les échantillons carburés pour une concentration au-dessous de la limite de solubilité à la température de dopage et de début de refroidissement. Les concentrations mesurées sont alors relatives à des températures plus basses que celles de début de trempe.

Pour le refroidissement à partir de 2400 K (figure 1.10), nous estimons cette température à 1900 K, car la précipitation apparaît dès que la concentration de carbone dans le volume C_v dépasse une valeur comprise entre $2,7 \cdot 10^{-4}$ (800 ppm at.) et $4,3 \cdot 10^{-4}$ (1300 ppm at.), concentrations qui correspondent respectivement aux limites de solubilité à 1888 et 1963 K (figure 1.3).

Afin de déterminer les paramètres des modèles de ségrégation, nous avons pris en compte les points expérimentaux $C_j = f(C_v)$ (figure 1.10), provenant des joints de désorientations suffisamment fortes (22° , 32° , 37°) pour que les sites intergranulaires puissent être considérés comme pas trop différents, sous réserve qu'il soient libres des précipités visibles au MEB.

Hypothèse d'une ségrégation monocouche

Utilisation du modèle de McLean

L'isotherme de ségrégation est exprimée ainsi :

$$\frac{C_j}{C_j^{\text{sat}} - C_j} = \frac{C_v}{1 - C_v} \exp \left[\frac{E}{kT} \right]$$

- avec C_j : concentration intergranulaire d'équilibre
 C_j^{sat} : concentration intergranulaire à la saturation des joints
 C_v : concentration dans le volume
 E : énergie de ségrégation (interaction joint - soluté)

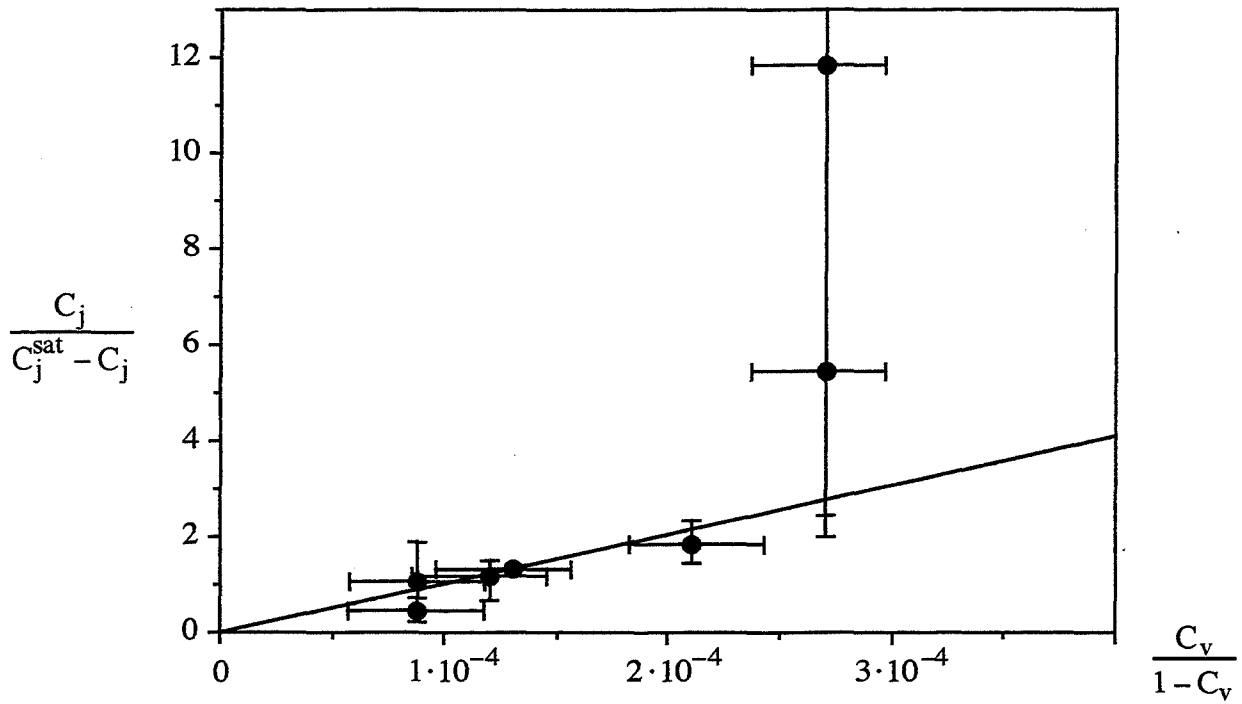


Figure 1.12.a Représentation des points expérimentaux pour la détermination du paramètre E du modèle de ségrégation de McLean .

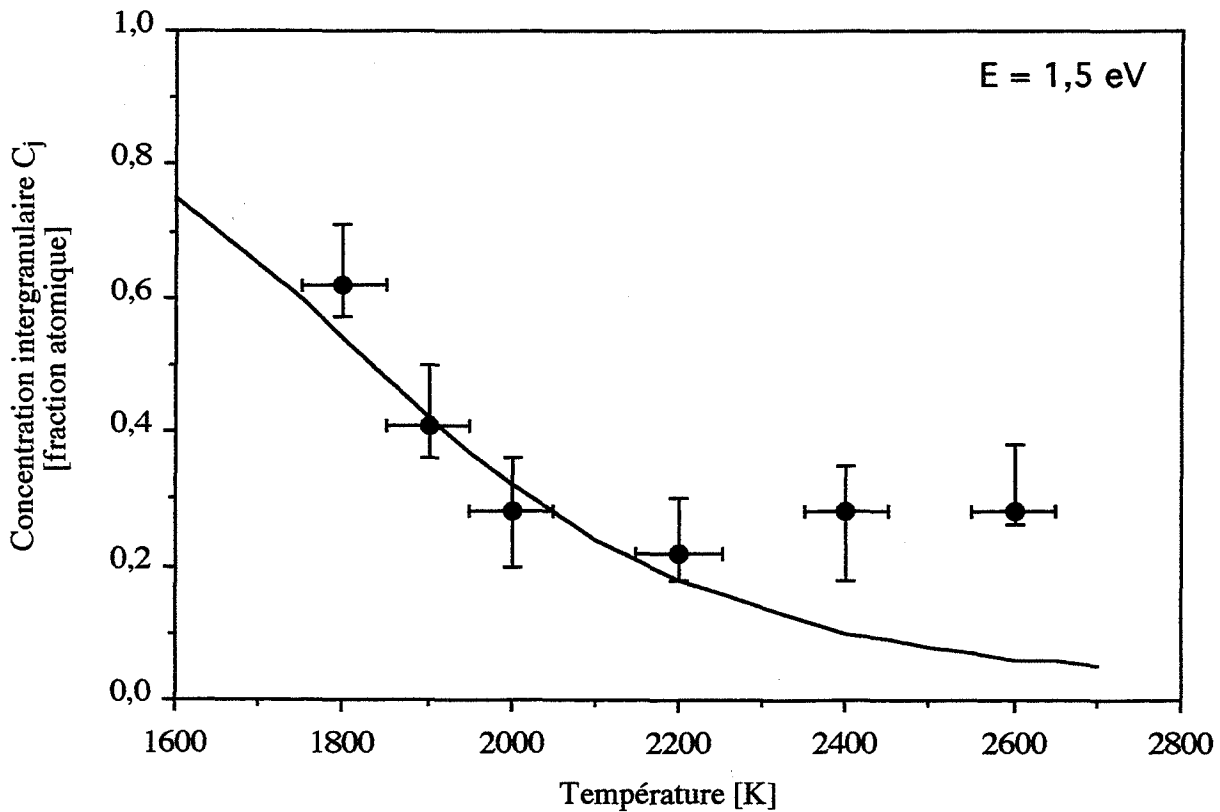


Figure 1.12.b Courbe de la concentration d'équilibre en fonction de la température, pour la ségrégation décrite par le modèle de McLean.

Si la ségrégation étudiée suit le modèle de McLean, les points $\left(\frac{C_v}{1 - C_v}, \frac{C_j}{C_j^{sat} - C_j} \right)$ sont alignés. La figure 1.12.a montre que pour la limite de saturation des joints C_j^{sat} estimée à 0,9, les points correspondant à des C_j relativement faibles ($< 0,6$) sont grossièrement alignés, mais que les points correspondant à des C_j élevées sont nettement au-dessus d'une telle droite, ce qui pourrait être le signe d'une attraction entre les solutés qui ségrègent. L'ajustement précédent convenable pour $C_j < 0,6$ conduit à une valeur de l'énergie de ségrégation voisine de 1,5 eV.

Avec le jeu de paramètres : $C_j^{sat} = 0,9$ et $E = 1,5$ eV, le modèle de McLean prévoit une fonction $C_j = f(T)$, présentée sur la figure 1.12.b. Pour des températures inférieures à 2100 K, sa décroissance avec la température est moins rapide que celle observée expérimentalement, ce qui pourrait résulter de l'absence de prise en compte des interactions entre solutés. Pour des températures supérieures à 2200 K, l'écart observé entre les points expérimentaux et la courbe théorique de la ségrégation d'équilibre est probablement dû à un enrichissement des joints pendant le refroidissement (§ 1.1.3).

Utilisation du modèle de Fowler - Guggenheim

Cette approche thermodynamique de la ségrégation tient compte des interactions entre les atomes ségrégés ; l'isotherme de la ségrégation s'exprime alors ainsi :

$$\frac{C_j}{C_j^{sat} - C_j} = C_v \exp \left[\frac{E_1 + \omega \frac{C_j}{C_j^{sat}}}{kT} \right]$$

avec E_1 : énergie de ségrégation (à ségrégation nulle)
 ω : énergie d'interaction entre les atomes ségrégés

Comme pour le modèle précédent, nous avons pris $C_j^{sat} = 0,9$. L'approximation des points $\left(\frac{C_j}{C_j^{sat}}, \ln \left[\frac{\frac{C_j}{C_j^{sat}}}{1 - \frac{C_j}{C_j^{sat}}} \cdot \frac{1}{C_v} \right] \right)$ par une fonction linéaire (figure 1.13.a) a pu se faire de

manière assez satisfaisante. Ainsi, les paramètres du modèle peuvent être estimés pour E_1 à 1,3 eV environ et pour ω à 0,4 eV.

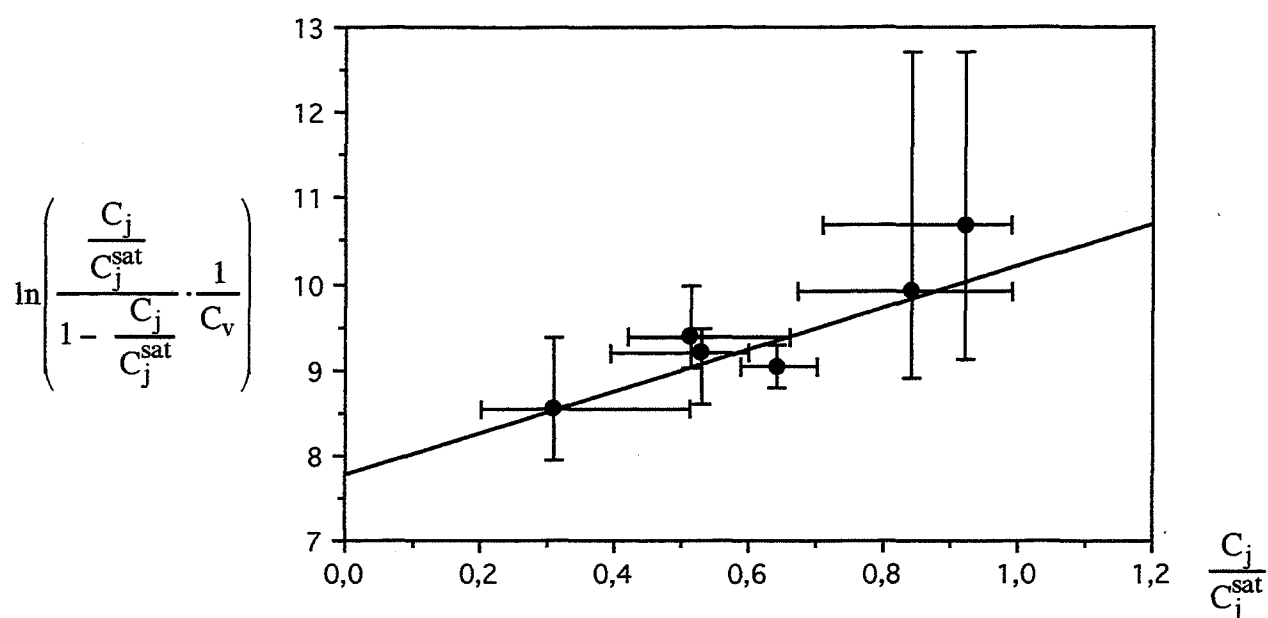


Figure 1.13.a Représentation des points expérimentaux pour la détermination des paramètres E_1 et ω du modèle de ségrégation de Fowler.

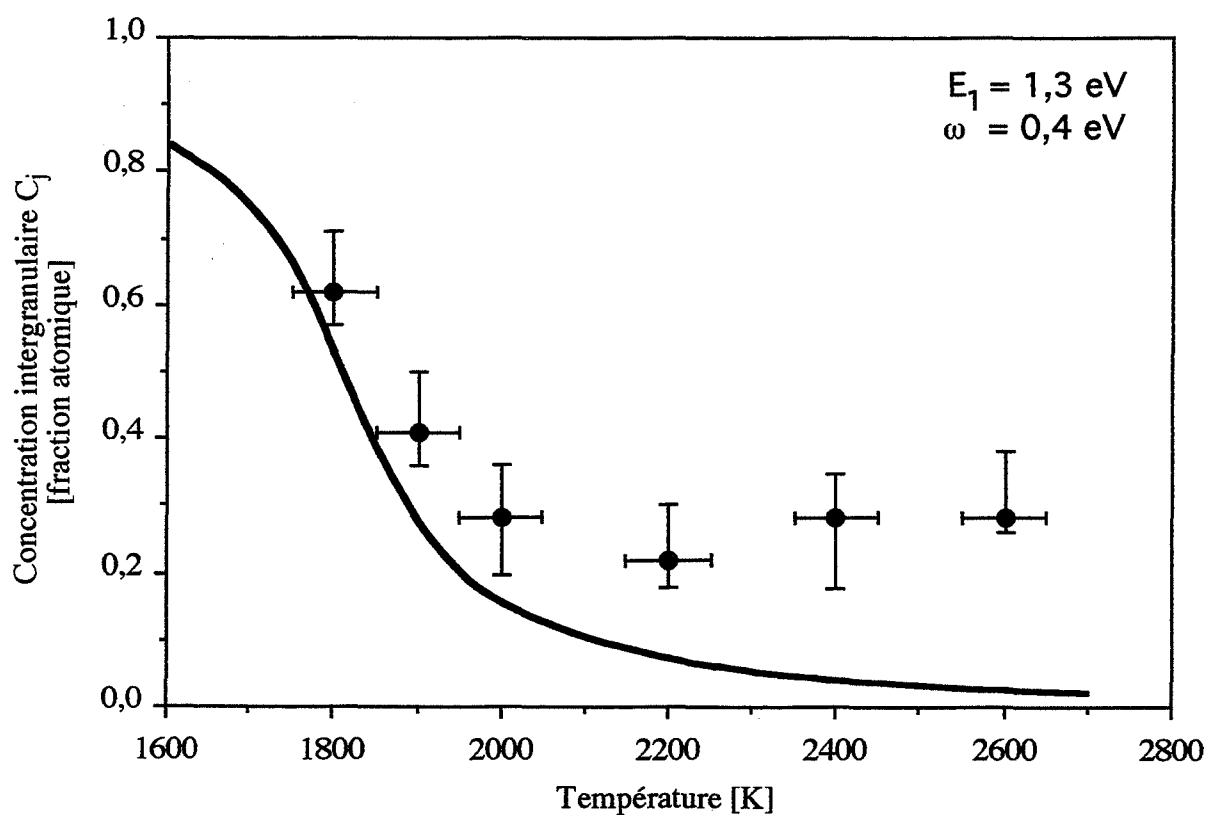


Figure 1.13.b Courbe de la concentration d'équilibre en fonction de la température, pour la ségrégation décrite par le modèle de Fowler.

La prévision de la courbe $C_j = f(T)$ selon cette loi est présentée sur la figure 1.13.b . Pour des températures inférieures ou égales à 2000 K, son allure reflète parfaitement la décroissance rapide de C_j avec l'augmentation de la température. Au-dessus de 2000 K, la fonction $C_j = f(T)$ prévoit une concentration intergranulaire plus faible que celle révélée expérimentalement, ce qui peut être expliqué par un enrichissement des joints au cours de la trempe.

Hypothèse d'une ségrégation multicouches - Utilisation du modèle BET

La ségrégation sur plusieurs couches atomiques peut être décrite par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [48], adopté pour la ségrégation intergranulaire de Sn dans Fe par Seah et Hondros [49]. La forme mathématique de l'isotherme de ségrégation est la suivante :

$$\frac{C_j^{sat}}{C_j} \cdot \frac{C_v}{C_v^s - C_v} = \frac{1}{K} + \frac{K-1}{K} \cdot \frac{C_v}{C_v^s}$$

$$K = \exp \left[\frac{E_1 - h_o}{kT} \right]$$

avec C_j : somme des concentrations sur toutes les couches avec la ségrégation
 C_j^{sat} : concentration à la saturation d'une couche
 C_v^s : limite de solubilité dans le volume à la température T
 E_1 : enthalpie de mélange des solutés dans la première couche (au coeur du joint)
 h_o : enthalpie de mélange des solutés dans le volume
 (pour une solution diluée : $C_v^s = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{h_o}{kT} \right]}$)

La présentation des résultats expérimentaux $C_j = f(C_v)$ à l'aide des coordonnées $x = \frac{C_v}{C_j(C_v^s - C_v)}$ et $y = \frac{C_v}{C_v^s}$ (figures 1.14.a et 1.14.b) permet de tracer des droites par la méthode des moindres carrés et ainsi de calculer les paramètres du modèle. On se rappelle qu'on a estimé que les valeurs de C_j mesurées après refroidissement à partir de 2400 K correspondent à une ségrégation vers 1900 K. Pour cette température, $C_v^s = 2,9 \cdot 10^{-4}$ (880 ppm at. , figure 1.3), d'où on déduit $h_o = 1,3$ eV. Les droites tracées sur les figures 1.14.a et 1.14.b, considérant que la ségrégation s'est faite sur 2 ou 3 couches, donnent des approximations acceptables des points expérimentaux.

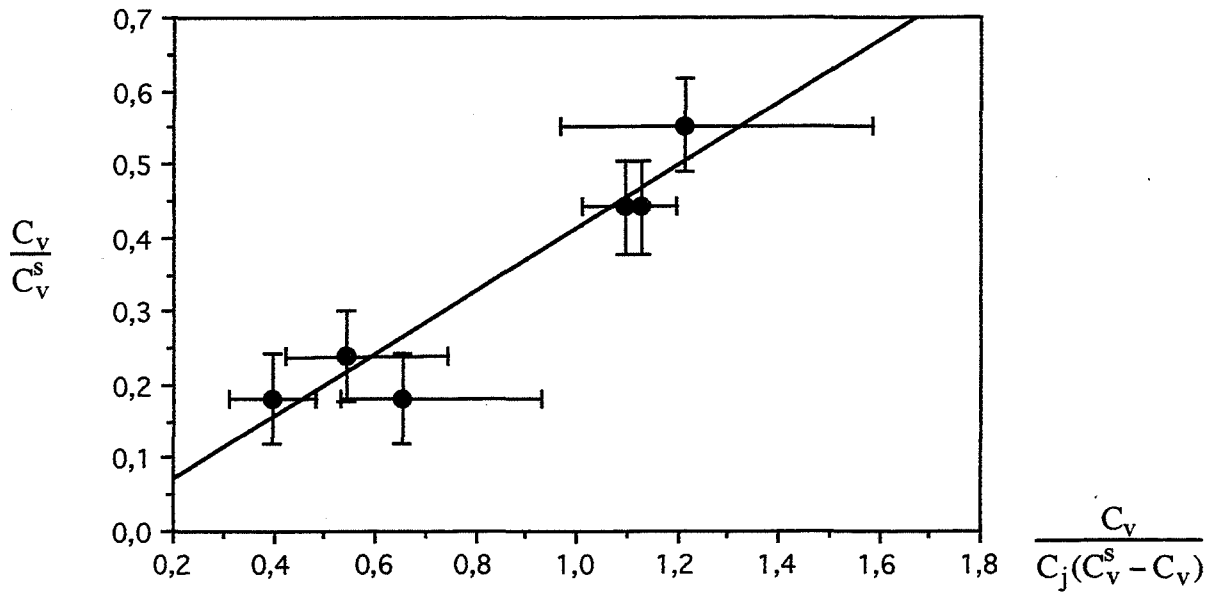


Figure 1.14.a Représentation des points expérimentaux pour la détermination des paramètres E et C_j^{sat} du modèle BET pour la ségrégation sur deux couches.

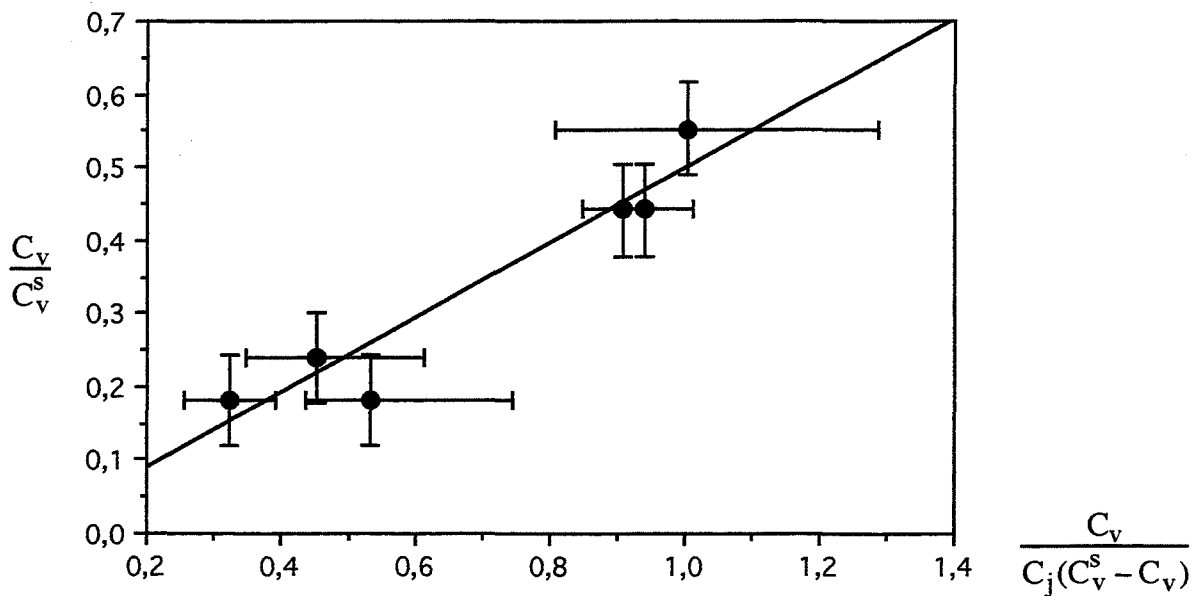


Figure 1.14.b Représentation des points expérimentaux pour la détermination des paramètres E et C_j^{sat} du modèle BET pour la ségrégation sur trois couches.

La démarche présentée nous a conduit à des paramètres du modèle BET suivantes :

pour la ségrégation sur deux couches : E_1-h_0 voisin à 0,7 eV et C_j^{sat} à 0,4 ;

pour la ségrégation sur trois couches : E_1-h_0 voisin à 0,7 eV et C_j^{sat} à 0,5.

Pour les deux hypothèses de la ségrégation sur deux ou trois couches, les courbes de concentration d'équilibre en fonction de la température (figures 1.14.c et 1.14.d), jusqu'à 2200 K, prévoient des valeurs de C_j un peu plus élevées que celle mesurées expérimentalement. La décroissance de C_j avec l'augmentation de la température sur ces courbes est plus rapide que celle indiquée par les points expérimentaux. Pour des températures supérieures à 2400 K, le niveau prédit de C_j est plus faible que ne le montre l'expérience, comme c'était aussi le cas pour les autres modèles de ségrégation examinés et, selon nous, pour la même raison.

1.3.4 MODÈLE D'ENRICHISSEMENT DES JOINTS PENDANT LE REFROIDISSEMENT

D'une manière générale, le flux J d'atomes de soluté a deux composantes, l'une "purement diffusionnelle" et proportionnelle au gradient de concentration ∇C et l'autre résultant de forces de transport, proportionnelle au gradient de potentiel chimique ∇W dans le cas qui nous intéresse :

$$J = -D \nabla C + \frac{D C}{kT} \nabla W \quad (1.6)$$

avec D : coefficient de diffusion

Une première démarche consiste à ignorer le second terme du flux, comme l'a fait McLean [42], mais à tenir compte de la relation réelle (non linéaire) entre C_j et C_v (cf. § 1.1.3). On est alors conduit à des équations n'ayant pas de solutions analytiques [50] et nous n'avons pas exploré cette voie.

Si le gradient de potentiel chimique est la force motrice dominante pour la diffusion, l'expression (1.6) se réduit pratiquement au second terme. Cottrell et Bilby [51] s'étaient placés dans ce cas pour établir la cinétique d'enrichissement des dislocations en solutés. Nous avons adapté leur modèle pour l'enrichissement des joints, en utilisant la même forme analytique de la fonction du potentiel chimique $W(x)$:

$$W = - \frac{B}{x^n}$$

avec x : distance au joint

B, n : constantes

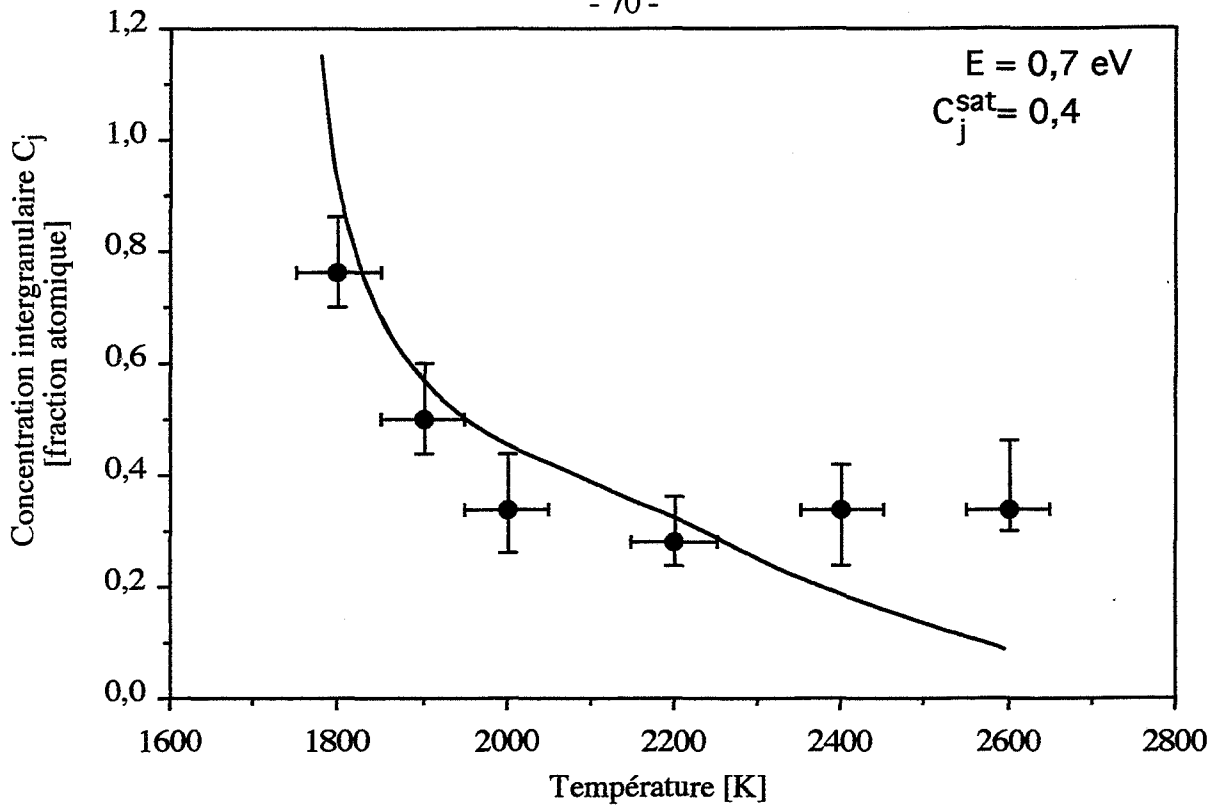


Figure 1.14.c Courbe de la concentration d'équilibre en fonction de la température, sous l'hypothèse que la ségrégation se fait sur deux couches et est décrite par le modèle de BET.

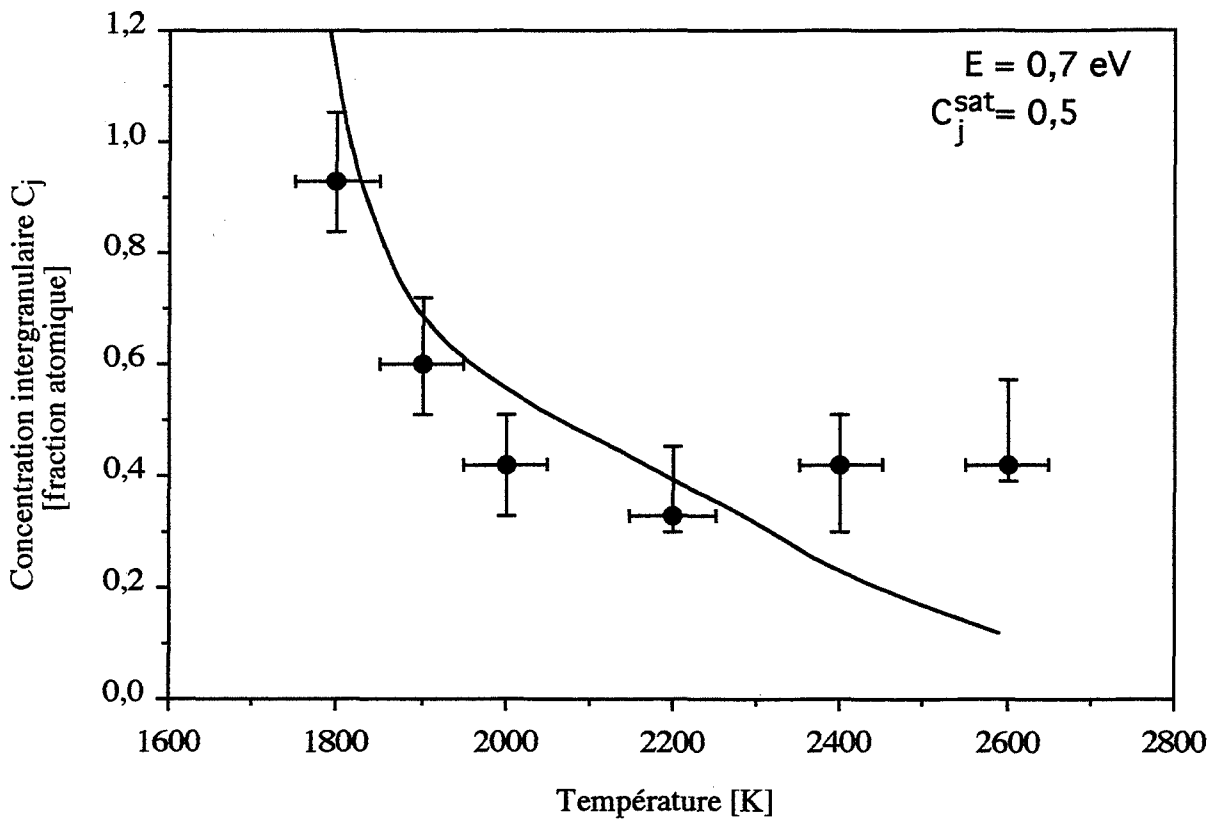


Figure 1.14.d Courbe de la concentration d'équilibre en fonction de la température, sous l'hypothèse que la ségrégation se fait sur trois couches et est décrite par le modèle de BET.

La puissance n (pour les dislocations $n = 1$) et le paramètre B ont été déterminés en se basant sur nos résultats des simulations numériques de l'enthalpie de mélange dans les différents sites, de plus en plus éloignés du plan du joint (cf. § 4.3). On peut ainsi estimer qu'à une faible distance au coeur du joint, par exemple $0,5\text{\AA}$, $W = -1,7\text{ eV}$ et que pour x voisin de 4\AA par exemple, W est de l'ordre de $-3 \cdot 10^{-3}\text{ eV}$. Ceci permet d'estimer n voisin à 3 et B voisin à $2 \cdot 10^{-31}\text{ eV} \cdot \text{m}^3$.

Le nombre d'atomes de soluté parvenus à l'unité de surface du joint dans le temps t est facilement calculé :

$$M = 2 C_v N_s \left(\frac{n(n+2) D B t}{kT} \right)^{\frac{1}{n+2}} \quad (1.7)$$

avec N_s : nombre de sites par unité de volume de la matrice

Pour une courbe continue de refroidissement modélisée comme dans le § 1.1.3 et C_v égale à $8,8 \cdot 10^{-5}$ (260 ppm at.), l'enrichissement total des joints, calculé comme la somme des enrichissements au cours de chaque palier de maintien, est présenté sur la figure 1.15. Ce résultat nous permet de comparer les courbes expérimentales du § 1.3.2 avec les concentrations d'équilibre déterminées dans le § 1.3.3 majorées par l'enrichissement pendant la trempe. Les courbes ainsi calculées de ségrégation hors équilibre en fonction de la température de trempe sont présentées sur les figures 1.16, 1.17 et 1.18 selon que la ségrégation d'équilibre est supposée être décrite par les modèles de McLean, Fowler ou BET. Parmi les trois courbes déterminées, celle calculée pour le modèle de Fowler reproduit relativement le mieux les concentrations intergranulaires déterminées expérimentalement.

En dernier lieu, nous avons procédé à la vérification suivante : peut-on rendre compte de la variation de C_j avec C_v après un refroidissement à partir de 2400 K, en additionnant la concentration intergranulaire d'équilibre à 2400 K calculée selon l'un des ajustement proposés au § 1.3.3 et la concentration résultant de l'enrichissement au cours du refroidissement tel que nous l'avons modélisé. Pour les deux modèles de ségrégation monocouche que nous avons eu l'occasion d'évoquer, les courbes $C_j = f(C_v)$ prédites sont présentées sur les figures 1.19 et 1.20. L'écart entre prédictions et mesures expérimentales n'est pas très important. On devine qu'il pourrait être facilement réduit en modifiant les paramètres d'interactions au joints qui interviennent dans les modèles de ségrégation et d'enrichissement.

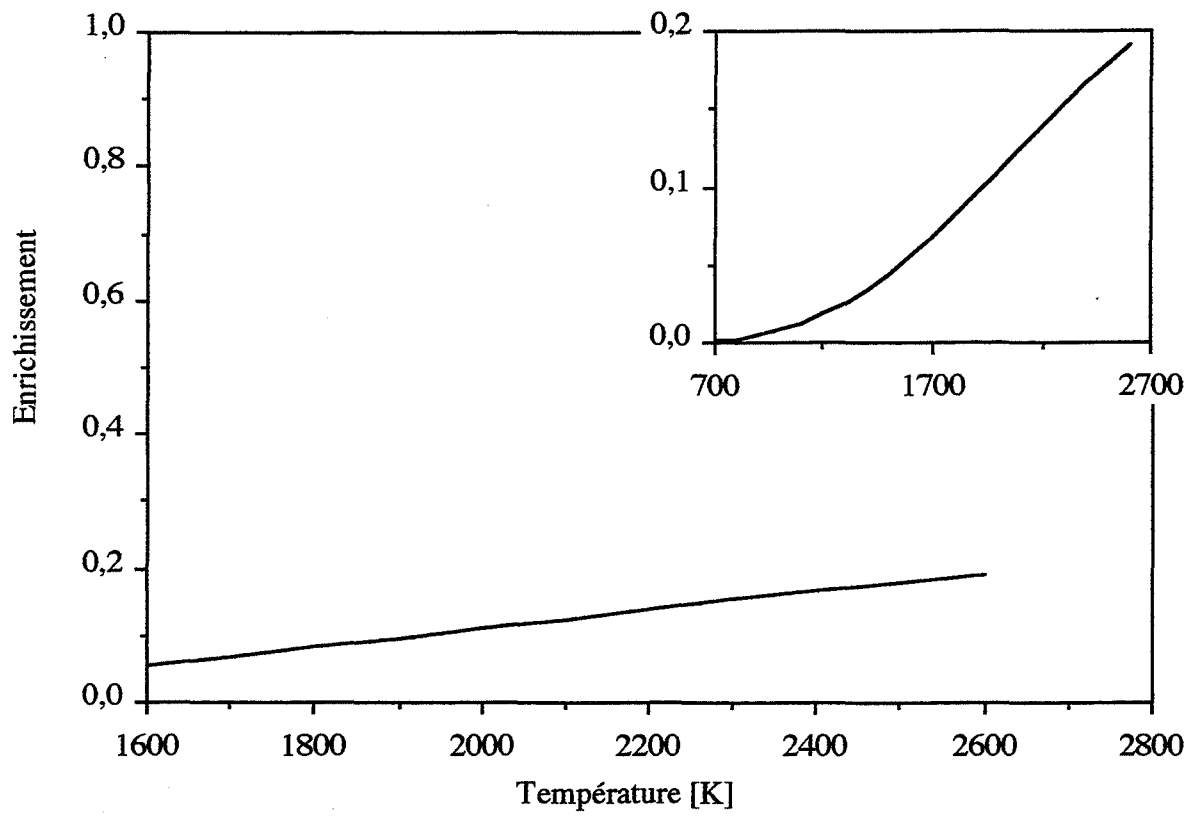


Figure 1.15 Enrichissement des joints pendant le refroidissement en fonction de la température de début de trempe, pour $C_v = 8,8 \cdot 10^{-5}$.

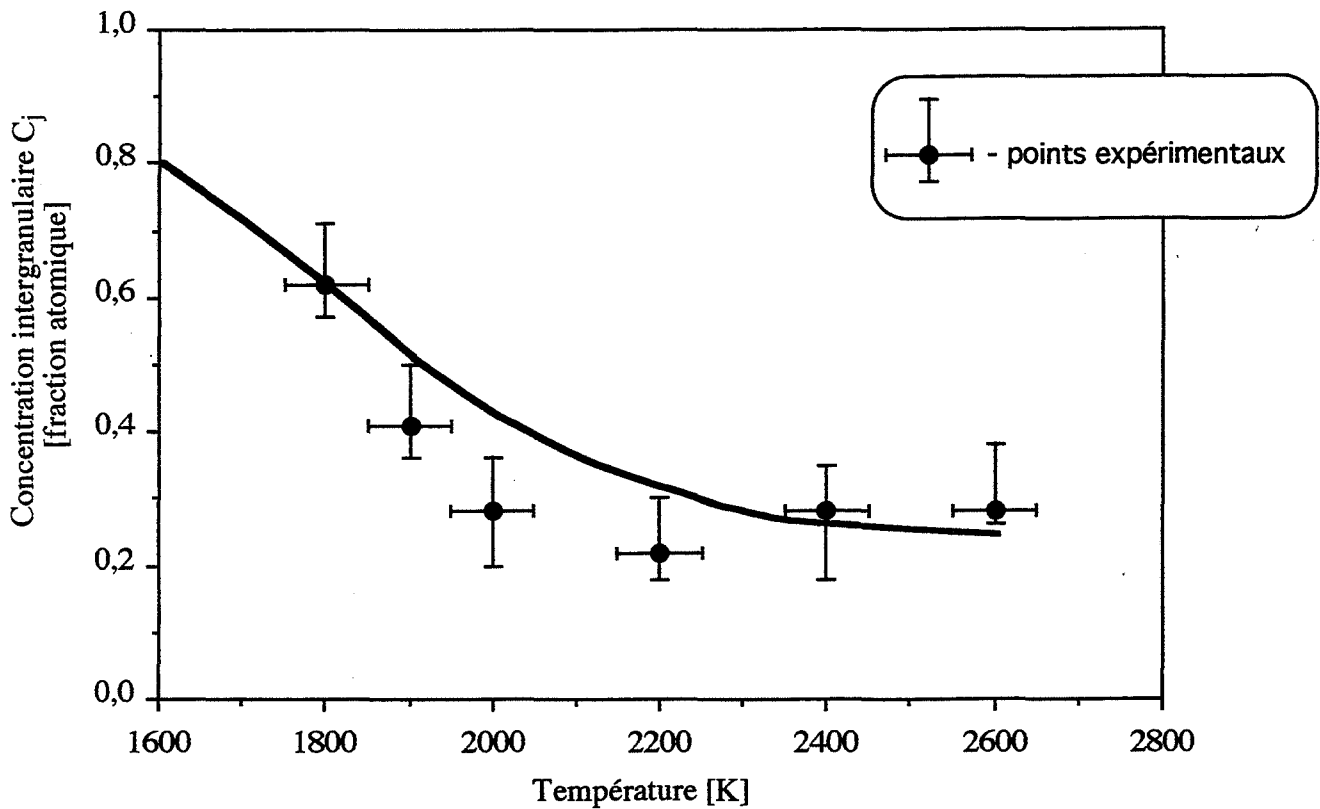


Figure 1.16 Courbe de la ségrégation hors équilibre, en fonction de la température de début de trempe, calculée en supposant que la ségrégation d'équilibre est décrite par le modèle de **McLean** (cf. § 1.3.3).

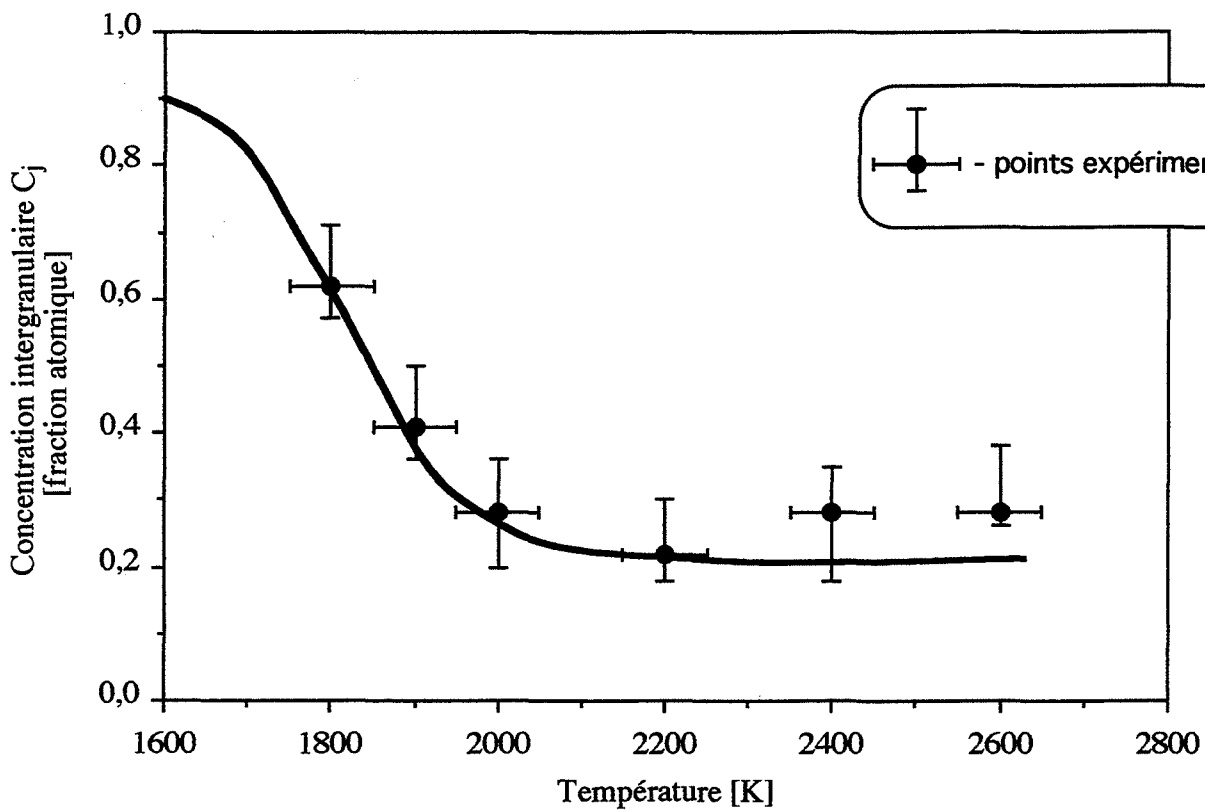


Figure 1.17 Courbe de la ségrégation hors équilibre, en fonction de la température de début de trempe, calculée en supposant que la ségrégation d'équilibre est décrite par le modèle de **Fowler** (cf. § 1.3.3).

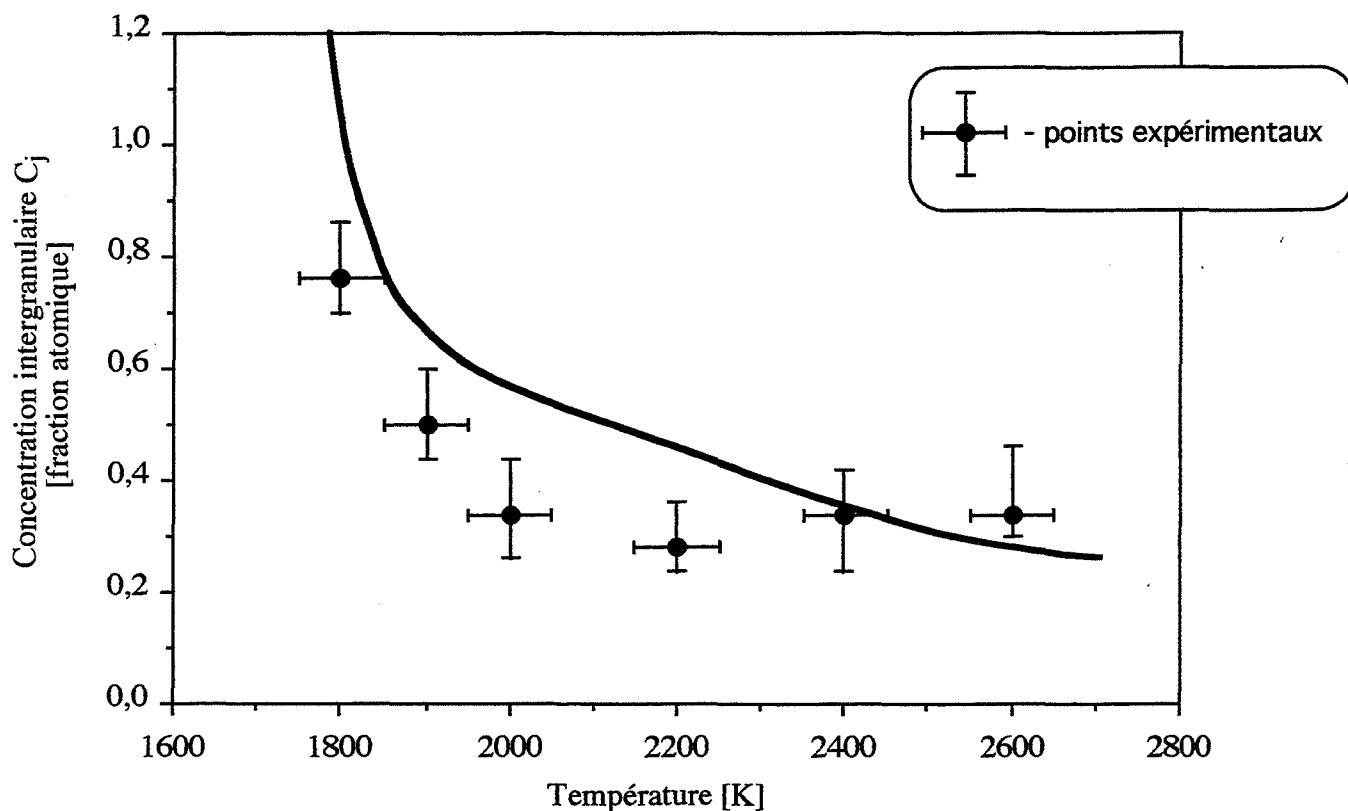


Figure 1.18.a Courbe de la ségrégation hors équilibre, en fonction de la température de début de trempe, calculée en supposant que la ségrégation d'équilibre se fait sur deux couches et est décrite par le modèle BET (cf. § 1.3.3).

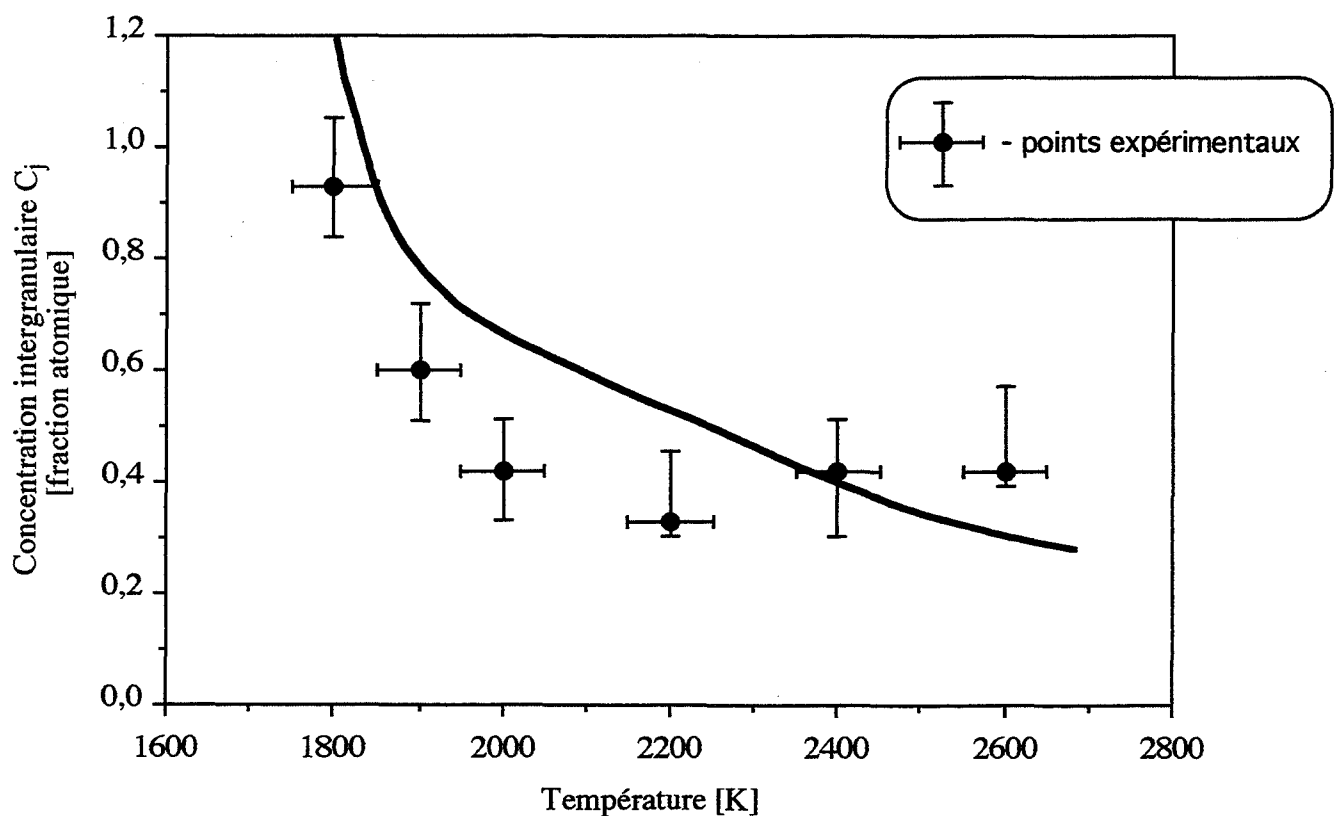


Figure 1.18.b Courbe de la ségrégation hors équilibre, en fonction de la température de début de trempe, calculée en supposant que la ségrégation d'équilibre se fait sur trois couches et est décrite par le modèle BET (cf. § 1.3.3).

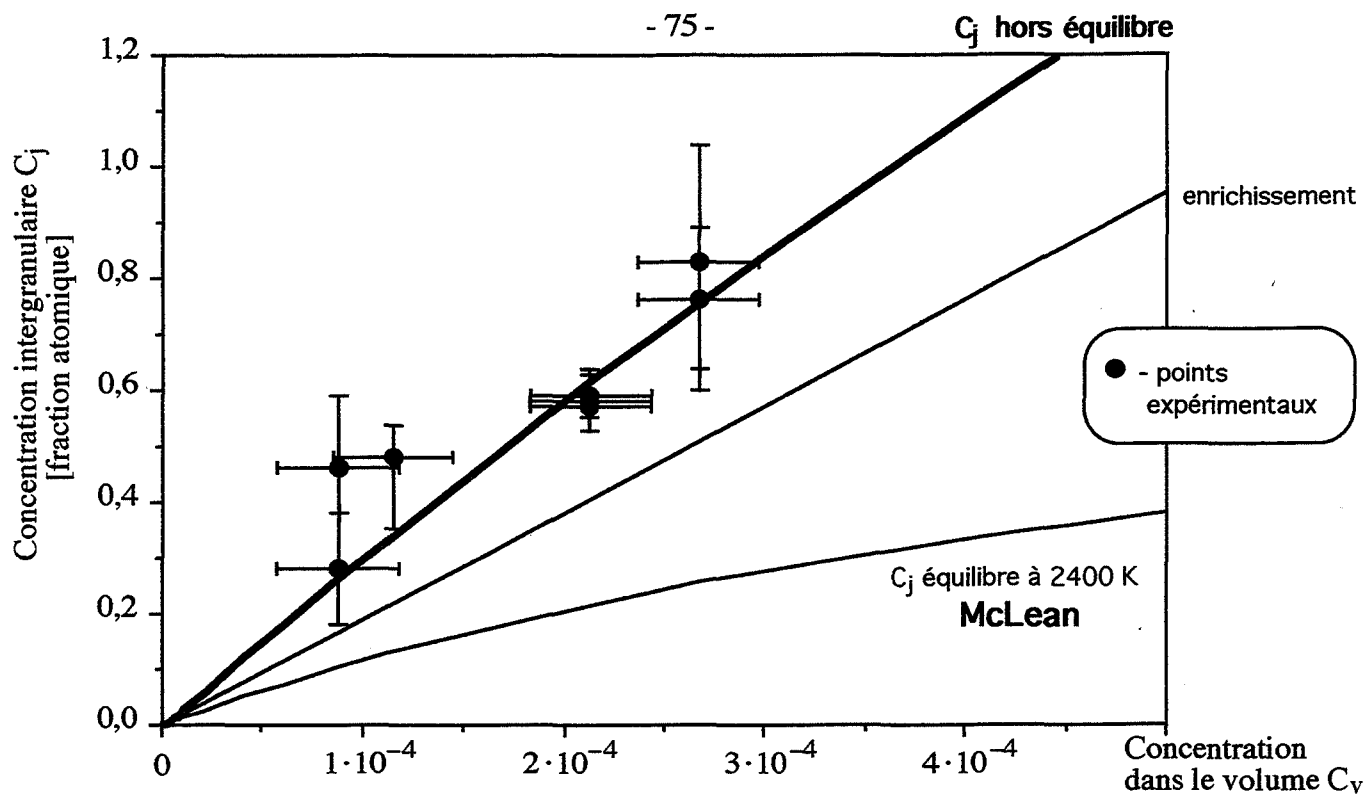


Figure 1.19 Courbe de la ségrégation hors équilibre résultant du refroidissement produit expérimentalement en fonction de C_v . Les concentrations calculées (courbe en trait gras) sont la somme des concentrations d'équilibre à la température de début de trempe, calculées selon le modèle de **McLean**, et de celles résultant de l'enrichissement pendant le refroidissement calculé selon la formule (1.7).

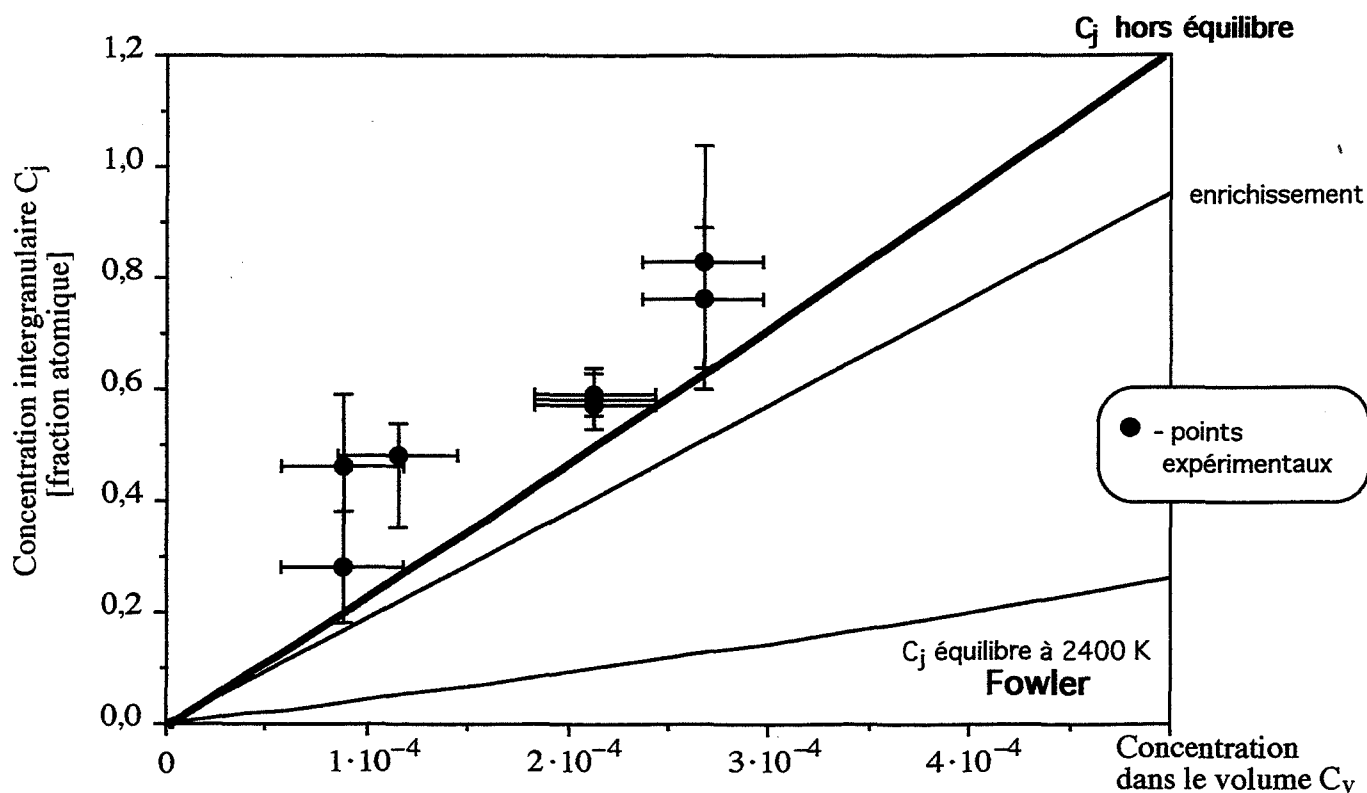


Figure 1.20 Courbe de la ségrégation hors équilibre résultant du refroidissement produit expérimentalement en fonction de C_v . Les concentrations calculées (courbe en trait gras) sont la somme des concentrations d'équilibre à la température de début de trempe, calculées selon le modèle de **Fowler**, et de celles résultant de l'enrichissement pendant le refroidissement calculé selon la formule (1.7).



Figure 1.21 Aspect des joints purs ou faiblement dopés en carbone, C_j calculée pour le modèle de la ségrégation sur une couche étant inférieure à 0,5.

1.3.5 OBSERVATIONS DES SURFACES DE RUPTURE INTERGRANULAIRE AU MEB

Pour les bicristaux dopés en carbone à 2400 K, il est possible de distinguer trois types de surface de rupture intergranulaire, en fonction de la concentration en carbone au joint, que nous allons présenter en prenant l'exemple du joint de 37° (figures 1.21 à 1.26).

Les surfaces de rupture des joints avec une ségrégation pas trop forte ($C_j < 0,5$ pour une description en monocouche) ont le même aspect que celles des joints purs. Macroscopiquement, elles sont lisses et brillantes ; sur les photos prises au MEB, seul un contraste d'origine topographique peut apparaître (figure 1.21).

Avec l'augmentation de la concentration intergranulaire de carbone (C_j compris entre 0,5 et 0,9), les surfaces de rupture deviennent mates à l'oeil : elles sont couvertes de stries (arêtes) parallèles qui laissent supposer que la rupture s'est aussi propagée localement à l'intérieur de grains (figures 1.22.a et 1.22.c). A fort grossissement, ces stries sont "décorées" de façon discontinue par de fines languettes de métal, partiellement arrachées.

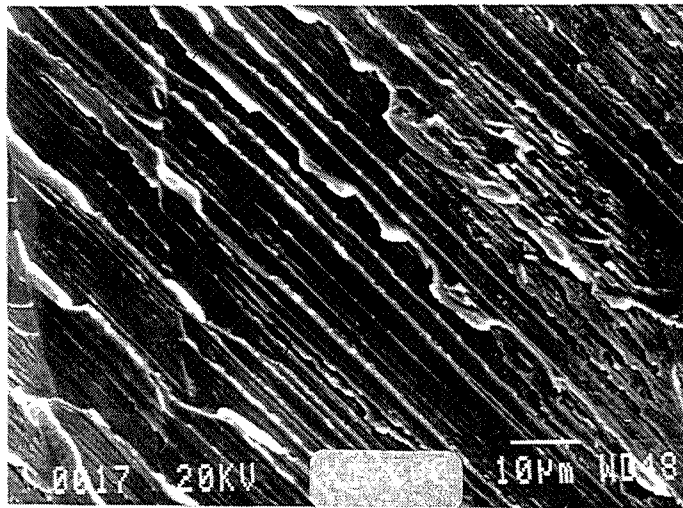
L'étape suivante ($C_j \geq 0,9$) est l'apparition de précipités aux surfaces de rupture. Dans le premier stade (C_v de l'ordre de $2,6 \cdot 10^{-4}$), apparaissent côte à côte des plages avec des stries (figure 1.23) et des plages avec des précipités. Les précipités eux-mêmes ne sont pas visibles, car ils ont été probablement arrachés pendant la rupture. Les traces de leur présence (figure 1.24) laissent penser qu'ils sont partis en emportant des fragments de la matrice de molybdène, ce qui peut signifier que la rupture ne suit pas forcément l'interface carbure - molybdène. Les précipités se présentent vraisemblablement sous forme d'aiguilles, les plus grosses ayant $10 \mu\text{m}$ de longueur et $0,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Sur un joint de désorientation de 37° autour de l'axe $[100]$, dont la surface du joint est (310) , les stries parallèles et les précipités sont alignés selon les directions $\langle 133 \rangle$ ou $\langle 134 \rangle$.

Pour une teneur en volume supérieure (par exemple $8 \cdot 10^{-4}$), toute la surface du joint est couverte des précipités alignés (figure 1.25.a). Leur forme allongée, à un fort grossissement, ressemble parfois à des plumes (figure 1.25.b), comme l'avait observé Touboul et coll. [11].

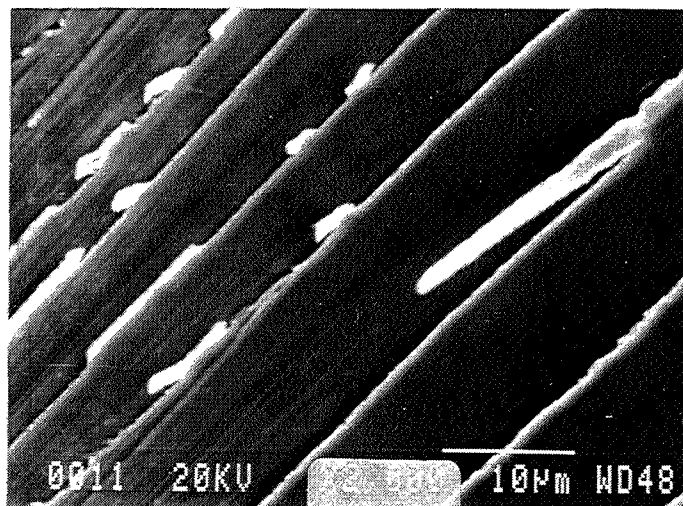
La précipitation consécutive au traitement de carburation à 1650 K d'un échantillon contenant 140 ppm at. ($4,7 \cdot 10^{-5}$) de carbone, apparaît sous une forme tout à fait différente (figure 1.26). Après la rupture, à la surface du joint, on observe le plus souvent des larges sillons, qu'on interprète comme résultant du déchaussement des précipités. La forme bien régulière des bords des sillons (dépourvus d'arrachement comme on en voit sur la figure 1.24) indique que la rupture passe le long de l'interface carbure - molybdène.

Sur les surfaces de rupture couvertes en grande partie par des précipités ($C_v = 8 \cdot 10^{-4}$), nous avons procédé à leur identification, en utilisant l'appareil Dosophatex [52] conçu dans

a



b



c

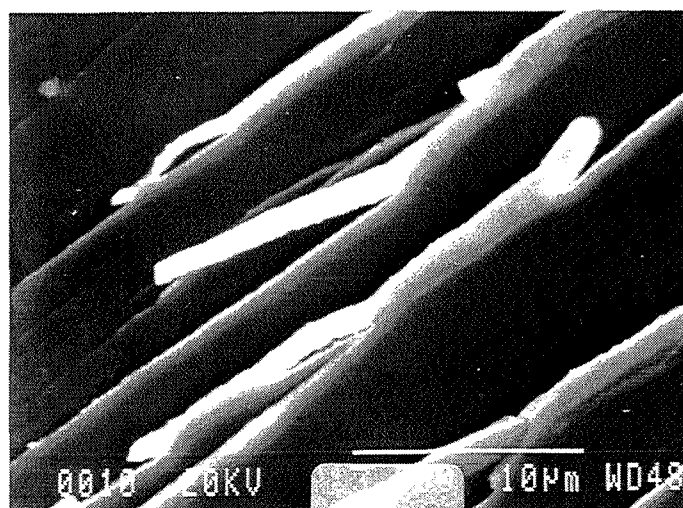


Figure 1.22 Surfaces de rupture intergranulaire du joint 37° avec la concentration en carbone calculée pour le modèle de ségrégation sur une couche $0,5 < C_j < 0,9$.

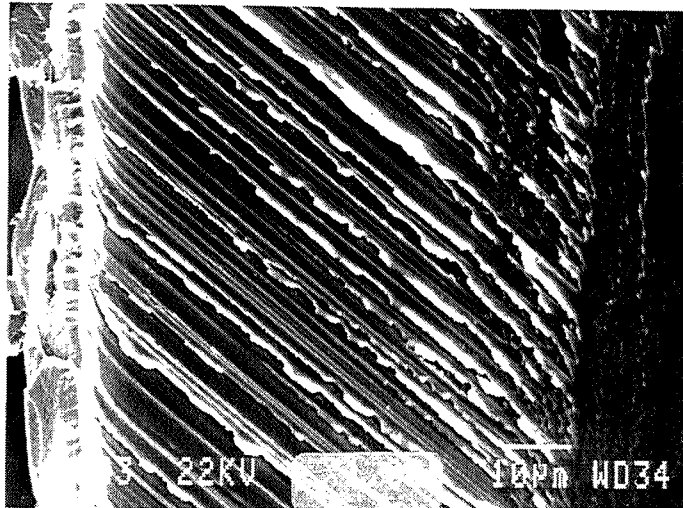


Figure 1.23 Plages présentant des stries parallèles voisines des positions des précipités (figure 1.24), observés au début de la précipitation, sur le joint de 37°.

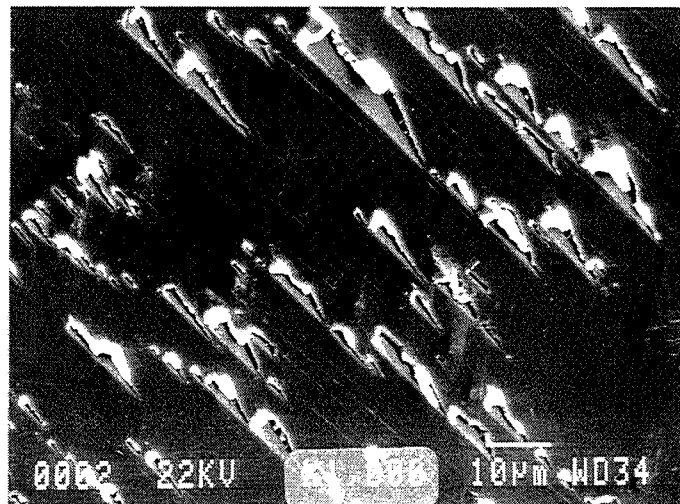
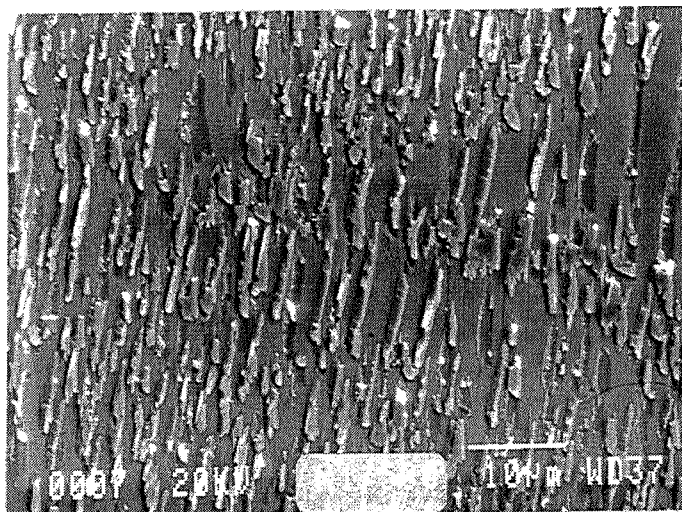


Figure 1.24 Surface du joint de 37° couverte de précipités de Mo₂C, au début de la précipitation.

a



b

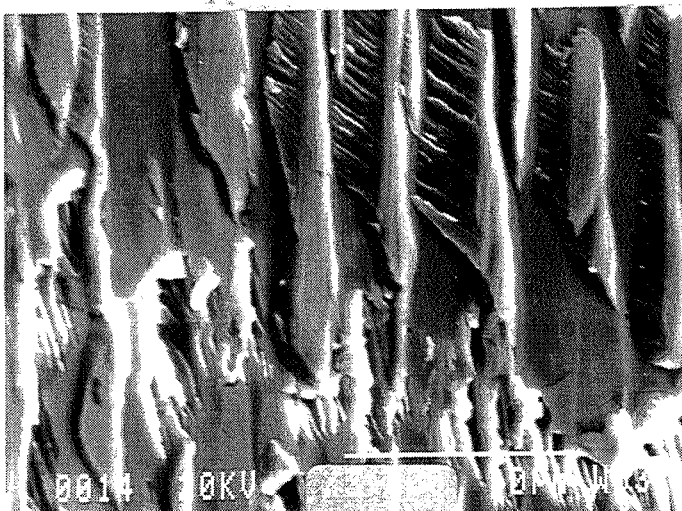


Figure 1.25 Précipitation de Mo_2C abondante, sur le joint de 37° .

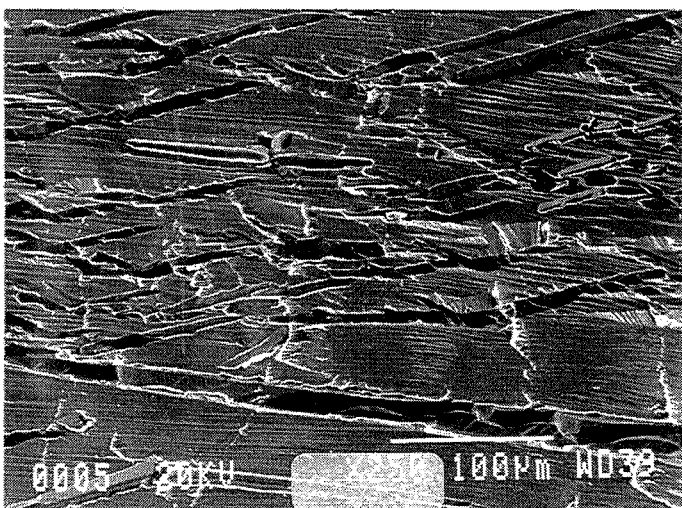


Figure 1.26 Traces de déchaussement des précipités de Mo_2C formés à la suite du traitement de carburation à 1650 K, pour $C_v = 140$ ppm at. .

notre laboratoire. L'appareil permet la diffraction de rayons X rasants sur l'échantillon soumis à des rotations et inclinaisons selon quatre axes, ce qui donne la possibilité de récolter les pics de diffraction provenant de toutes les familles de plans atomiques de phases texturées dans une faible épaisseur. Le spectre de diffraction typique acquis sur une surface comportant les précipités visibles au MEB est présenté sur la figure 1.27. Ces précipités ont été identifiés comme étant des carbures de molybdène de structure hexagonale (Mo_2C), répertoriés dans la fiche JCPDS 35-787.

1.3.6 BILAN

A l'aide des méthodes expérimentales dont nous avons disposé, il ne nous était pas possible de mesurer la ségrégation d'équilibre du carbone aux joints de grains de molybdène, car le carbone ségrège très facilement pendant le refroidissement à partir des hautes températures. Afin d'éviter la ségrégation hors équilibre, une trempe avec une vitesse de l'ordre de plusieurs centaines de degrés par seconde est nécessaire. Pour interpréter nos résultats de mesures de concentration intergranulaire en carbone, nous avons été amenés à estimer l'enrichissement intergranulaire pendant le refroidissement à l'aide d'un modèle simple.

En ce qui concerne la ségrégation d'équilibre, parmi les modèles de ségrégation testés, celui de Fowler ($E_1 = 1,3$ eV et $\omega = 0,4$ eV) reproduit le mieux les concentrations mesurées expérimentalement, ce qui signifie qu'il y a des interactions entre les atomes de soluté ségrégés. Au passage, on peut remarquer que, pour une concentration en volume inférieure à $8,8 \cdot 10^{-5}$, la concentration intergranulaire d'équilibre en carbone est inférieure à 0,08 (limite de détection, pour nos conditions expérimentales, cf. § 1.3) dès que la température dépasse 2200 K. Cette remarque sera utile dans la discussion du chapitre 6.

Les valeurs assez élevées des limites de détection de la concentration en volume et de la concentration intergranulaire du carbone dans le molybdène n'ont pas permis d'examiner la ségrégation pour les faibles teneurs volumiques en carbone. Or, ces données auraient permis un ajustement fiable des paramètres des modèles de ségrégation et peut-être de départager nettement les modèles de ségrégation pour le système étudié.

Nous avons vérifié qu'il est possible de préparer des échantillons soit parfaitement purifiés, soit carburés et exempts de précipités intergranulaires, avec différentes concentrations de carbone ségrégé soit encore contenant au joint simultanément du carbone sous forme de précipités Mo_2C et à l'état de ségrégation. Ceci est important pour la suite de notre étude expérimentale (cf. chapitre 2 et 5).

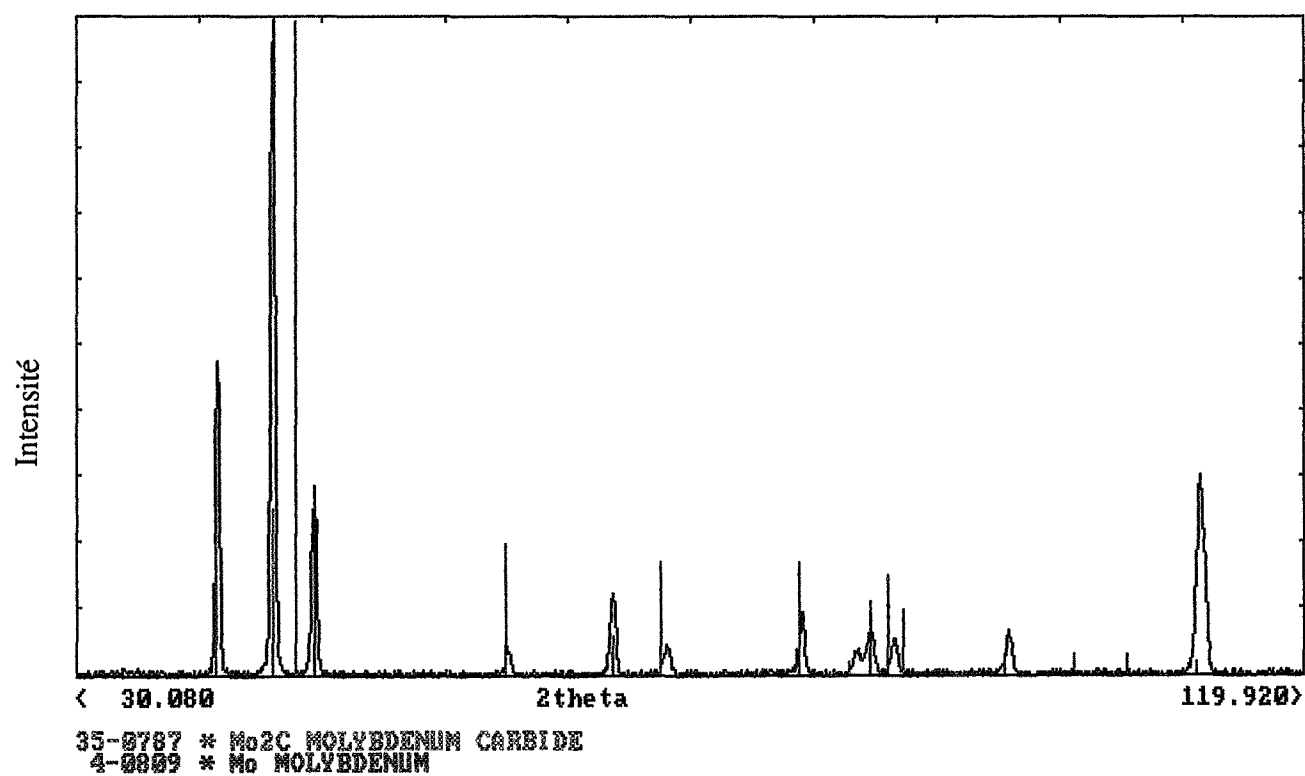


Figure 1.27 Spectre de diffraction des rayons X mesuré sur la surface d'un joint couverte des précipités Mo₂C.

CHAPITRE 2

COMPORTEMENT MECANIQUE DES JOINTS DE GRAINS DU MOLYBDENE PURS OU DOPES EN CARBONE

Les données de la bibliographie suggèrent que la fragilité des joints de grains du molybdène pur puisse être diminuée ou même éliminée par la présence de carbone dans le matériau (cf. introduction). Afin de déterminer l'évolution de la cohésion mécanique des joints de grains en fonction de la teneur en carbone, l'utilisation des bicristaux s'impose. Les essais mécaniques effectués sur des bicristaux dont le joint de grains est convenablement orienté par rapport à la sollicitation permettent de diminuer le risque de rupture mixte (intergranulaire et par clivage). En favorisant ainsi la rupture intergranulaire, on peut estimer directement la résistance à la rupture du joint examiné. A ce jour, il n'existe que des études [17, 18] de la fragilité des bicristaux de molybdène comportant des précipités intergranulaires visibles au MEB ; elles confirment l'hypothèse du renforcement des joints par le carbone. A notre connaissance, l'influence de la ségrégation seule du carbone aux joints de grains du molybdène sur leur résistance mécanique n'a pas encore été étudiée à l'aide de bicristaux.

Pour cette raison, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au comportement mécanique des joints de grains avec une ségrégation de carbone, en effectuant notre étude sur des bicristaux orientés. Nos échantillons contenaient soit un joint de flexion autour de l'axe $\langle 100 \rangle$, de désorientation 7° , 14° , 32° ou 37° , soit un joint "quelconque" de 32° de flexion et de 10° de torsion autour du même axe. Les traitements de purification poussée (§ 1.2.1) et le dopage contrôlé (§ 1.2.2), appliqués aux échantillons bicristallins, permettent de faire varier la concentration intergranulaire du carbone ségrégé C_j entre 0 (joint pur) et la valeur correspondant à la saturation des joints (évaluée à 0,9 en supposant que le carbone intergranulaire est contenu dans deux couches atomiques, cf. § 1.3.2). En même temps, les traitements précédents assurent l'absence d'autres impuretés comme oxygène, azote, hydrogène. Disposant de quelques échantillons où une précipitation intergranulaire visible au MEB s'est produite pendant le refroidissement, nous avons aussi déterminé la résistance des mêmes joints de grains couverts de carbures. La comparaison du comportement des joints purs et de ceux où du carbone a ségrégé a été aussi effectuée à des températures d'essais différentes, afin de déterminer l'influence de la ségrégation de cet élément sur la température de transition fragile - ductile, pour chaque joint.

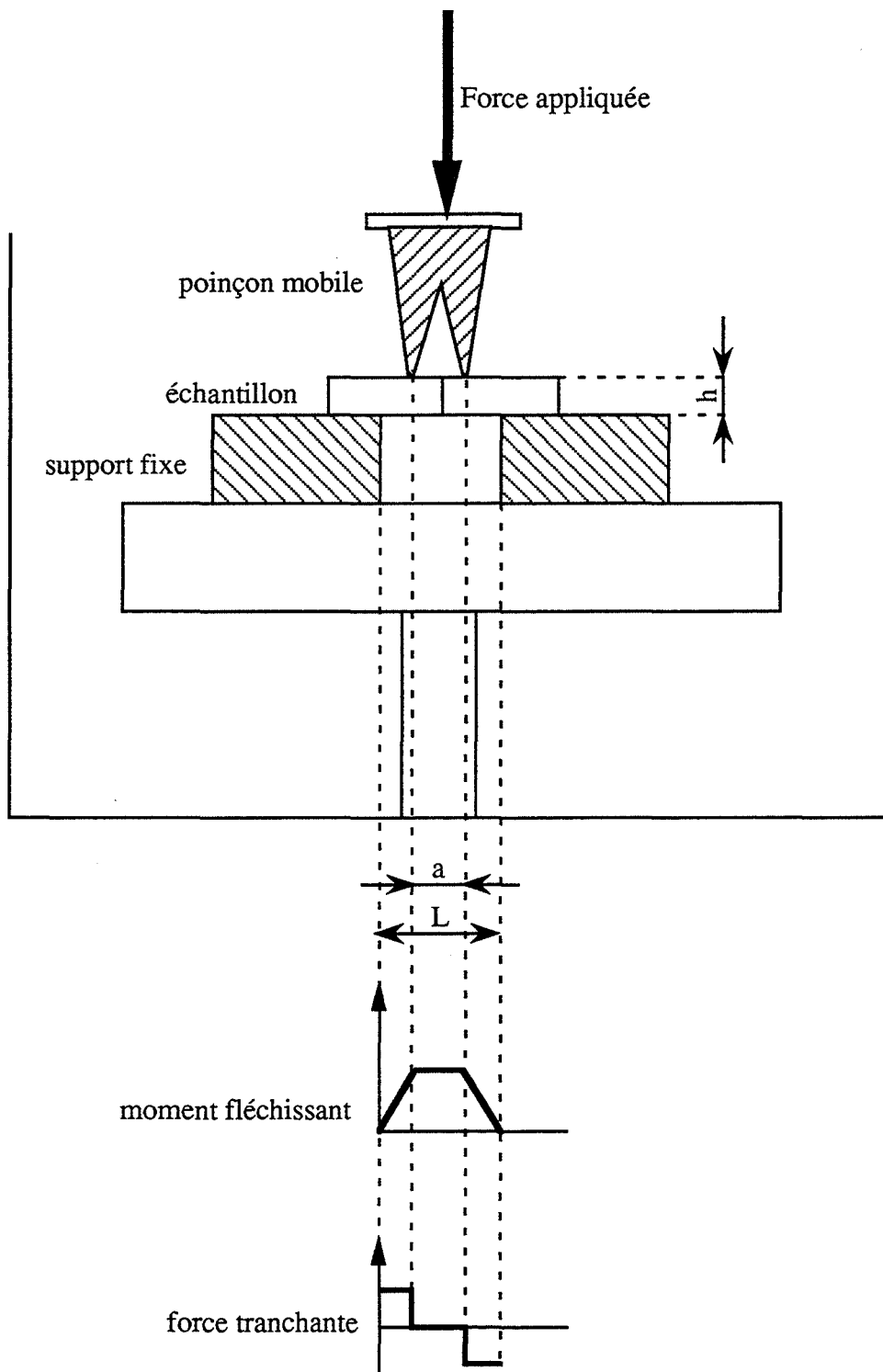


Figure 2.1 Dispositif pour l'essai de flexion à 4 appuis.

2.1 CONDITIONS DES ESSAIS

Les essais mécaniques les mieux adaptés pour mesurer la résistance des matériaux fragiles sont les essais de flexion qui, de plus, sont les seuls envisageables pour des échantillons de faibles dimensions. Dans ces essais, la charge appliquée se manifeste par un moment fléchissant, qui présente un maximum dans un plan de section de l'échantillon (flexion 3 points) ou est maximal sur une faible largeur par rapport à la taille de l'échantillon (flexion 4 points, figure 2.1). Bien que le premier mode de flexion soit a priori préférable pour que la sollicitation maximale se produise dans le plan du joint de grains, le positionnement précis du joint d'un bicristal sous le poinçon mobile (c'est à dire dans le plan de moment fléchissant maximal) est très difficile, car le joint n'est pas forcément situé au milieu du bicristal. Le positionnement de l'échantillon dans l'essai de flexion 4 points peut se faire avec plus de souplesse et les parties monocristallines qui subissent le moment maximal sont relativement peu importantes si la distance a entre les deux arêtes du poinçon mobile est faible (dans notre dispositif, elle vaut 0,98 mm, cf. figure 2.1).

La préparation des échantillons pour les essais de flexion consistait à leur donner la forme de parallélépipèdes, en polissant leurs faces avec du papier abrasif. Lors des essais, l'axe de flexion mécanique est contenu dans le plan du joint et perpendiculaire à l'axe cristallographique commun aux deux grains (figure 2.2). Nous avons choisi d'effectuer tous les essais à la même vitesse de déplacement du poinçon mobile, soit à $8 \cdot 10^{-4}$ mm/s. Afin de déterminer les températures de transition, les essais ont été réalisés à température ambiante, ou dans un mélange d'azote liquide et d'alcool éthylique permettant de faire varier la température entre 77 et 300 K, en fonction de la quantité d'alcool ajouté.

Nous avons observé trois types de courbes donnant la force appliquée en fonction du déplacement de traverse de la machine, qui provoque le fléchissement de l'échantillon f (figures 2.3.a à 2.3.c). Ce fléchissement peut être recalculé en termes de déformation maximale, pour la géométrie de l'échantillon présentée sur la figure 2.4.a, selon la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{h}{2R}$$

avec h : épaisseur de l'échantillon

R : rayon de courbure de la fibre neutre, exprimé comme suit :

$$R = \frac{\frac{1}{4}h(L^2 - a^2) + \sqrt{\frac{1}{16}h^2(L^2 - a^2)^2 - f(2h - f)\left(\frac{1}{16}(L^2 - a^2 + 4(h - f)^2)^2 + (h - f)^2(a^2 - h^2)\right)}}{2f(2h - f)}$$

avec L : distance entre deux appuis fixes

a : distance entre deux arêtes du poinçon mobile

f : déplacement de l'appui mobile pendant l'essai

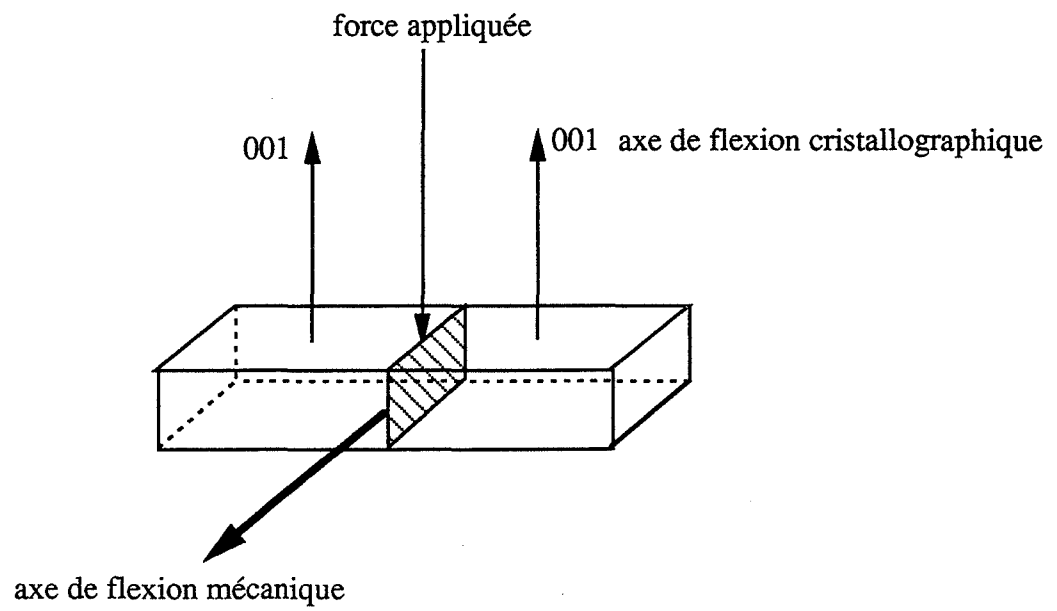


Figure 2.2 Positionnement de l'échantillon bicristallin dans le dispositif de flexion.

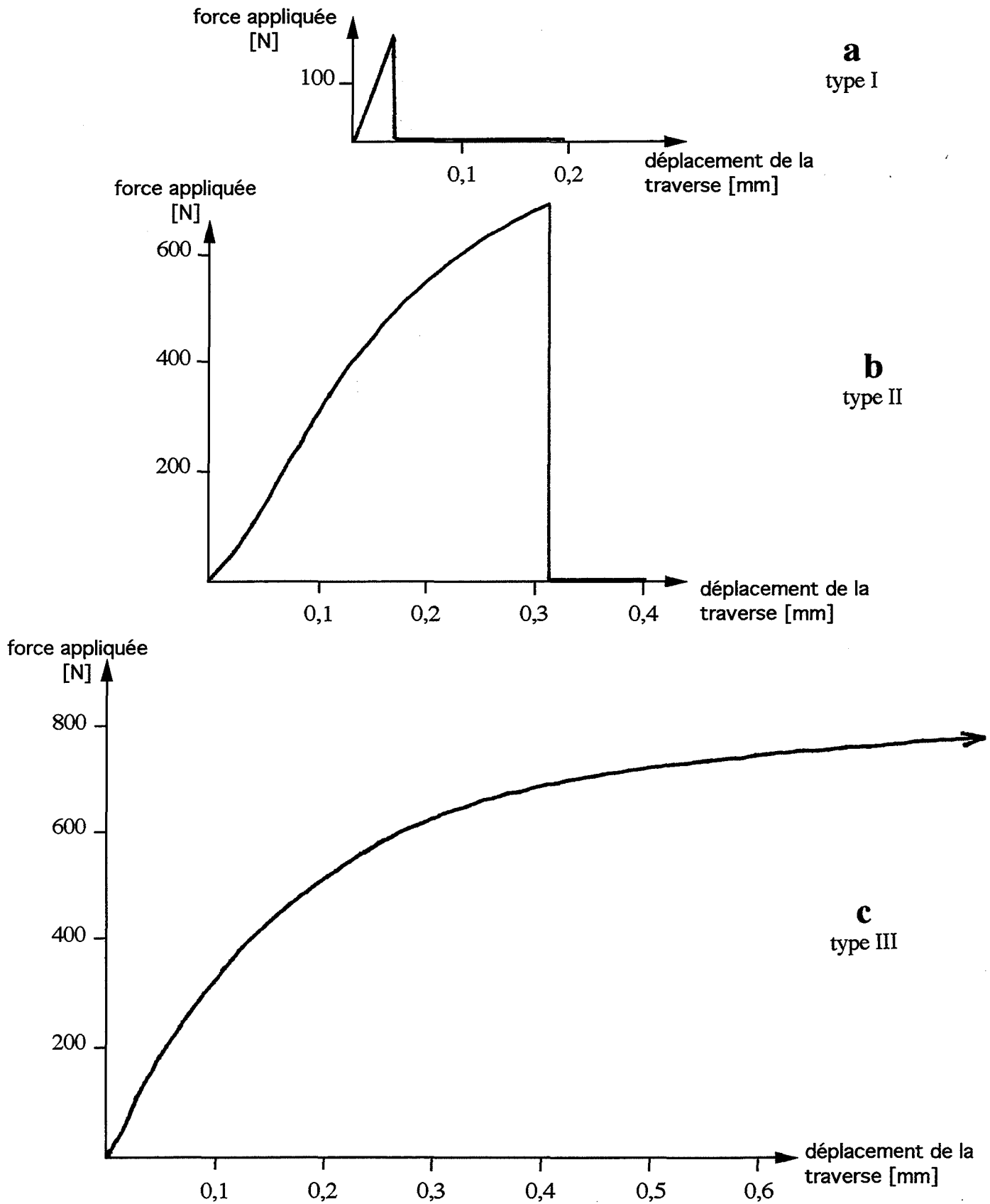


Figure 2.3 Enregistrements typiques au cours d'essais de flexion 4 points sur des échantillons bicristallins

- a. type I - comportement fragile
- b. type II - comportement intermédiaire
- c. type III - comportement ductile

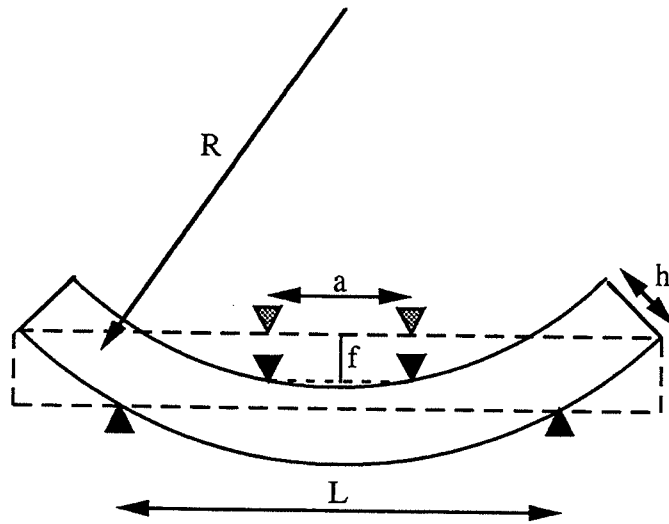


Figure 2.4.a Géométrie de l'échantillon fléchi.



Figure 2.4.b Forme d'un échantillon bicristallin de molybdène après une déformation plastique de l'ordre de 15 %, grossissement 9x.

Les courbes enregistrées résultent d'une superposition du comportement du matériau et du déplacement de l'échantillon lors de sa mise en place au début de l'essai, qu'il n'est pas possible de déterminer. Pour la courbe de type I, montrée sur la figure 2.3.a, apparemment sans déformation plastique, le fléchissement théorique de l'échantillon calculé, pour le module d'Young du molybdène ($3,35 \cdot 10^{11} \text{Pa}$), est largement inférieur au fléchissement enregistré. La différence entre la flèche enregistrée et la flèche correspondant à la déformation élastique peut résulter de la mise en charge de l'échantillon et d'une éventuelle déformation plastique microscopique au cours de l'essai. Pour ce type de comportement, la rupture survient toujours au joint de grains. Lorsqu'une déformation plastique macroscopique, mais faible (typiquement 0,1 %), est enregistrée pendant l'essai, figure 2.3.b, la rupture est le plus souvent intergranulaire, parfois mixte (clivage - intergranulaire). Le troisième type de comportement, figure 2.3.c, se caractérise par une très importante déformation plastique (supérieure à 10%). Dans ce cas-là, l'endommagement de l'échantillon survient par son cisaillement entre les appuis. Ainsi, la rupture, si elle se produit, est-elle transgranulaire (clivage) ; le plus fréquemment, les essais ont été arrêtés avant la rupture, car l'enfoncement trop important du poinçon mobile dans le support fixe risquait d'endommager le montage. Quand la déformation plastique est voisine de 15 %, l'échantillon a la forme présentée sur la figure 2.4.b.

Afin d'estimer la contrainte à la rupture, dans le cas d'un comportement fragile (comme sur la figure 2.3.a ou dans la limite d'une très faible déformation plastique comme sur la figure 2.3.b), l'échantillon est considéré comme une poutre soumise à une charge ponctuelle se déformant élastiquement. Supposant que l'élancement de l'échantillon est suffisamment grand, on peut négliger la contrainte transversale en considérant que chaque section de l'échantillon est soumise uniquement à une contrainte normale. Ainsi, la tension maximale au joint de grain, à la rupture, peut être calculée selon l'expression suivante :

$$\sigma = 1,5 \frac{P (L - a)}{S h} \quad (2.1)$$

avec P : force imposée par la machine d'essai, à la rupture
 L : distance entre deux appuis fixes
 a : distance entre deux arêtes de l'appui mobile
 h : épaisseur de l'échantillon
 S : surface du joint

Dans le cas où une déformation plastique modérée précède la rupture, on peut supposer que la résistance à la traction de la partie inférieure de l'échantillon détermine son comportement mécanique. Il serait ainsi possible d'évaluer la contrainte normale au joint à la

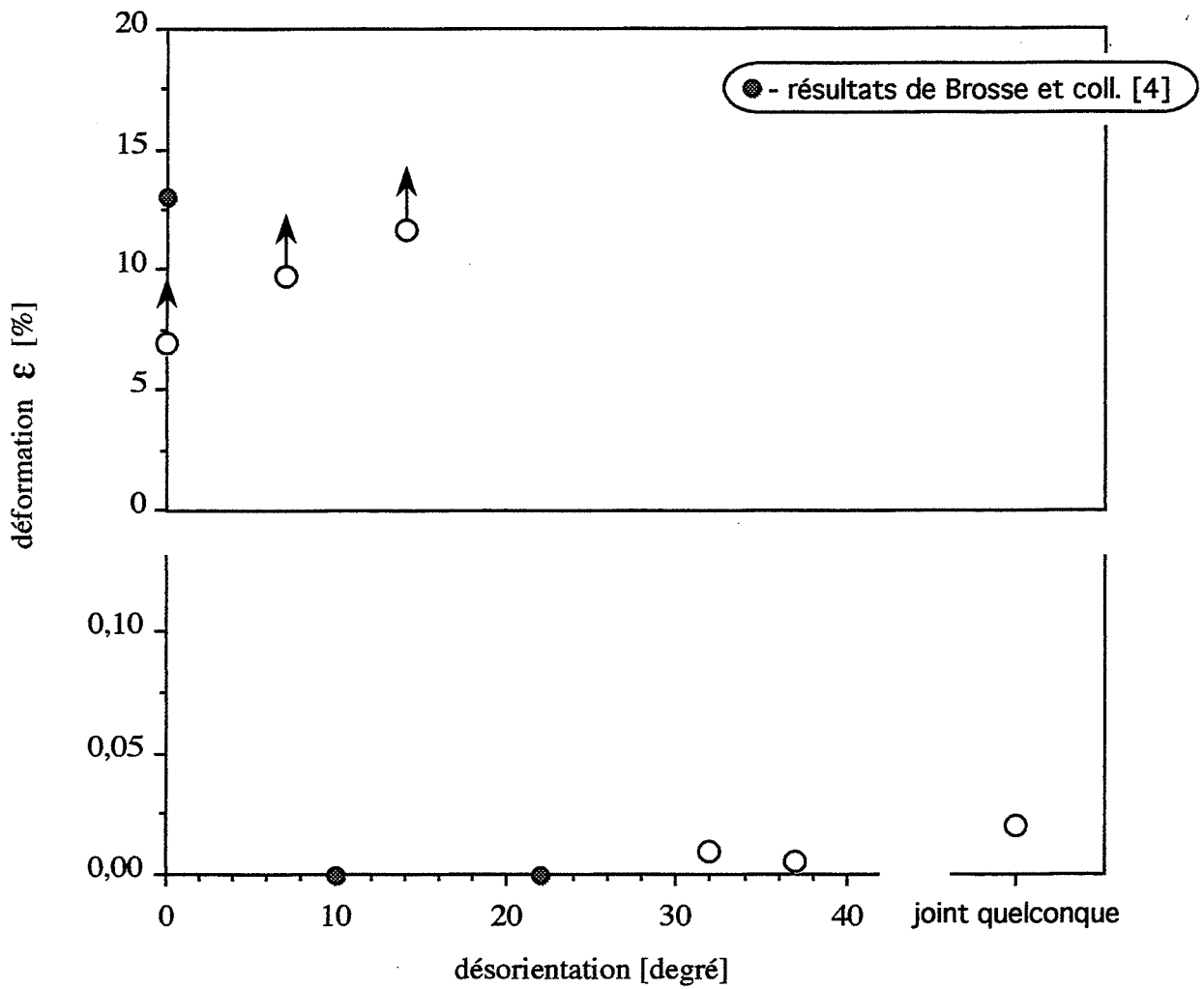


Figure 2.5 Déformation plastique à la rupture ou maximale enregistrée (symbolisée par \uparrow), au cours de l'essai de flexion 4 points effectué à 300 K, pour les joints de grains de flexion de différentes désorientations et un joint quelconque à l'état pur.

rupture à partir de cette déformation plastique, à l'aide des courbes contrainte - déformation obtenues lors d'essais de traction de monocristaux de molybdène [53]. Toutefois, pour la majorité de nos échantillons se déformant plastiquement, la rupture n'était pas atteinte et donc la déformation à la rupture n'était pas connue. De plus, l'observation du changement de forme des échantillons, pendant l'essai, nous fait penser qu'au cours d'un tel essai, le mode de sollicitation passe de la flexion à un cisaillement sous les appuis. Ainsi, à la rupture, ce n'est pas la résistance à la traction, mais la résistance au cisaillement qui aurait été atteinte.

2.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

2.2.1 JOINTS DE GRAINS PURIFIÉS

Afin de distinguer le rôle propre du carbone sur la cohésion mécanique des joints de grains, indépendamment de son action sur les autres impuretés qui peuvent être présentes aux joints, nous avons tenu à déterminer la résistance de joints exempts d'impuretés dans la mesure du possible. La purification complète du molybdène est généralement considérée comme difficile à réaliser. Les traitements de purification décrits dans la bibliographie [3] et ceux utilisés par nos prédécesseurs dans notre laboratoire [4, 26, 54] consistaient à faire des recuits dans l'ultra vide et dans l'hydrogène sec ou humide. Le recuit sous vide diminue la teneur en oxygène dans le molybdène (§ 1.1.2), et le recuit sous hydrogène humide a un faible effet décarburant (§ 1.1.2). Pour de basses teneurs initiales en carbone et oxygène, leurs concentrations après ces traitements étaient négligeables (au-dessous de 1 ppm at.), ce qui laissait croire que les recuits précédents conduisaient à une purification efficace du molybdène. La fragilité intergranulaire des bicristaux ainsi traités, avec les joints de flexion autour de $\langle 100 \rangle$ de désorientation de quelques degrés était alors considérée comme une propriété intrinsèque de ces joints, à température ambiante [3, 4].

Comportement à la température ambiante

Le traitement de purification que nous avons choisi, consistant à maintenir les échantillons à haute température sous oxygène et ensuite sous vide conduit à un comportement ductile des bicristaux contenant des joints de désorientations 7° et 14° (figure 2.5), lorsqu'ils sont sollicités dans les mêmes conditions (température, vitesse de déformation). Leur ductilité est équivalente à celle d'un monocristal de molybdène. Les enregistrements du fléchissement de ces bicristaux en fonction de la force appliquée sont du type III (figure 2.3.c). En comparaison avec ces joints, la déformation plastique de bicristaux contenant un joint de flexion de forte désorientation (32° , 37°) ou un joint

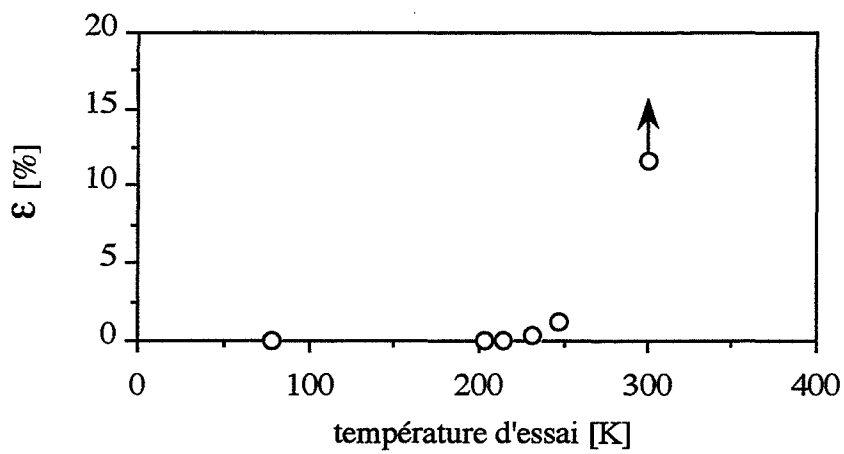


Figure 2.6 Relation entre la déformation plastique à la rupture et la température d'essai, pour le bicristal contenant le joint de flexion de 14° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ à l'état pur.

quelconque est très faible : les courbes force appliquée - déplacement de traverse correspondantes sont du type II (figure 2.3.b).

Bien que, par spectrométrie Auger, il ne soit pas possible de mettre en évidence la ségrégation d'hydrogène aux joints de grains, nous supposons que cet élément est responsable du comportement fragile des joints de grains qui, exempts d'hydrogène, ne sont pas particulièrement fragiles, comme les joints de faible désorientation. Par contre, pour les joints de fortes désorientations ou des joints quelconques, on peut parler de fragilité intergranulaire intrinsèque à l'ambiante.

Pour vérifier cette hypothèse, sur quelques bicristaux purifiés au préalable sous oxygène et sous vide (§ 1.2.1), nous avons effectué un deuxième traitement : un recuit sous vide, puis sous hydrogène, comme l'indique la référence [4]. Le comportement des joints de désorientation de 7° et 14° est très représentatif : après le premier traitement (§ 1.1.1), les échantillons manifestent plus de 10% de déformation plastique (cf. figure 2.5) ; après le deuxième traitement (suivant le premier), ils deviennent fragiles : leur déformation plastique est proche du zéro. Le bicristal avec le joint de 37°, subissant le même double traitement, rompt de manière intergranulaire sans aucune déformation plastique (courbe de type I, figure 2.3.a). De plus sa contrainte de rupture (50 MPa) est presque dix fois inférieure à celle qui était mesurée après la purification sous oxygène et sous vide (480 MPa), s'approchant ainsi du résultat de Brosse et coll. (~100 MPa) [4]. Comme l'hydrogène est le seul élément qui, au cours de ce deuxième traitement, ait pu pénétrer dans le réseau du molybdène, on le soupçonne d'être à l'origine de la fragilité intergranulaire ou de son aggravation.

Comportement en dessous de la température ambiante

Pour le joint de 14°, les essais de flexion en-dessous de 300 K montrent une chute de sa ductilité entre 300 K et 210 K : la déformation à la rupture passe d'une valeur supérieure à 12 % à 0 % (figure 2.6), la forme des enregistrements passe du type III (figure 2.3.c) au type II (figure 2.3.b) puis au type I (figure 2.3.a). Les joints de désorientation 32° et 37° et le joint quelconque sont aussi complètement fragiles à 210 K : à cette température, les enregistrements force - déplacement sont du type I (figure 2.3.a). Pour ces joints, on peut présumer qu'une ductilité se manifeste à partir d'une température supérieure à 300 K, de sorte que leurs températures de transition fragile / ductile sont plus élevées que celle du joint de 14°. Pour tous les joints purs, dont la rupture s'est produite au cours d'essais de flexion, les surfaces de la rupture sont du type intergranulaire et ont un aspect lisse et brillant (figure 1.21).

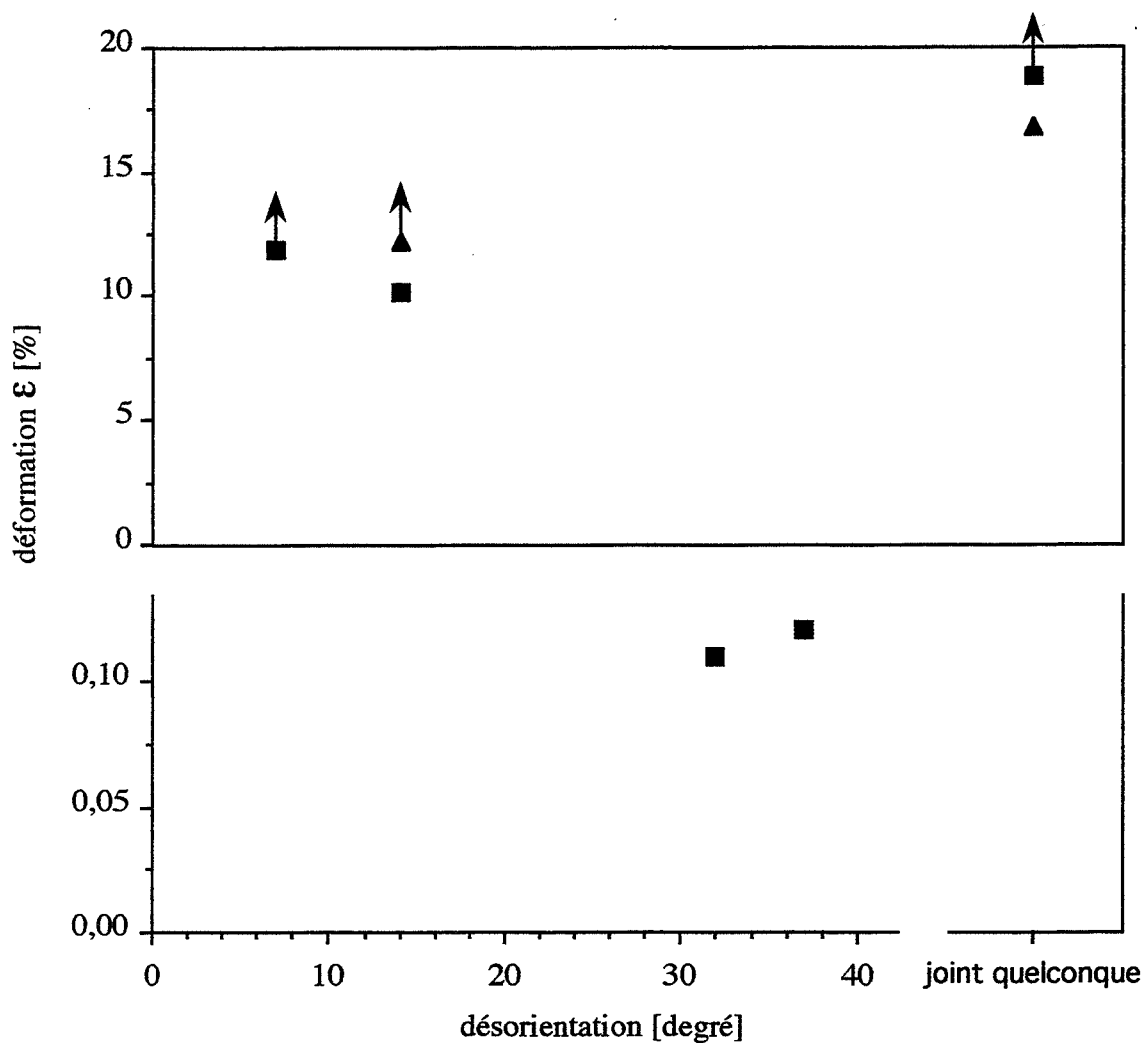


Figure 2.7 Déformation plastique à la rupture ou maximale enregistrée (symbolisée par \uparrow), au cours de l'essai de flexion 4 points effectué à 300 K, pour les joints de grains de flexion de différentes désorientations et un joint quelconque avec :

- : la concentration intergranulaire de carbone ségrégré $C_j = 0,3$
- ▲ : la concentration intergranulaire de carbone ségrégré $C_j = 0,9$

2.2.2 JOINTS DE GRAINS AVEC UNE SÉGRÉGATION DE CARBONE

Du fait de la quantité limitée des échantillons dont nous avons disposé, nous avons dû nous restreindre à deux concentrations intergranulaires en carbone, afin de tester l'influence du carbone ségrégué sur la cohésion des joints de grains. Le choix s'est porté d'une part sur la plus faible concentration mesurée sur des échantillons carburés (valeur conventionnelle $C_j = 0,3$, en supposant une ségrégation sur une couche, cf. § 1.3) et d'autre part sur la concentration intergranulaire la plus importante avant que les précipités ne soient visibles au MEB (valeur conventionnelle $C_j = 0,9$, en supposant une ségrégation sur une couche de chaque côté du plan du joint, cf. § 1.3)

Comportement à la température ambiante

Pour les bicristaux contenant un joint de faible désorientation (7° ou 14°), leur ductilité, déjà très importante à l'état pur, n'est pratiquement pas modifiée par la ségrégation de carbone (figure 2.7). Un accroissement très significatif de la déformation plastique est observé pour le bicristal contenant le joint quelconque lorsque du carbone y ségrège : le bicristal en question devient encore plus ductile qu'un monocristal pur ou qu'un échantillon avec un joint de faible désorientation. Les bicristaux contenant un joint de forte désorientation (32° ou 37°) avec ségrégation du carbone deviennent légèrement plus ductiles que les mêmes bicristaux à l'état pur (figures 2.5 et 2.7).

Une comparaison entre les contraintes à la rupture, à 300 K, des bicristaux avec une ségrégation intergranulaire du carbone d'une part et des bicristaux purs d'autre part n'est possible que pour ceux de désorientation de 32° et 37° , dont la faible déformation plastique à la rupture permet l'utilisation de la formule (2.1). Les résultats présentés dans le tableau 2.1 indiquent que le carbone ségrégué n'améliore pas seulement les propriétés plastiques, mais augmente aussi la résistance à la rupture de ces joints de grains.

A cette température, nous n'avons pas observé de différences de comportement selon que la concentration en carbone ségrégué est plus ou moins importante.

Pour tous les bicristaux avec une ségrégation de carbone, sollicités à 300 K, les enregistrements de la force appliquée en fonction du déplacement de traverse sont du type II (déformation de l'ordre de quelques dixièmes de %) ou III (déformation d'une dizaine de %) (figures 2.3.b et 2.3.c).

| bicristal avec un joint de flexion de | Contrainte à la rupture à 300 K [MPa] | |
|--|---------------------------------------|--|
| | état purifié | ségrégation de carbone pour $C_j = 0,3$ |
| 32° | 370 | 620 |
| 37° | 480 | 630 |
| 32° + 10° de torsion | 630 | > 780 |

Tableau 2.1

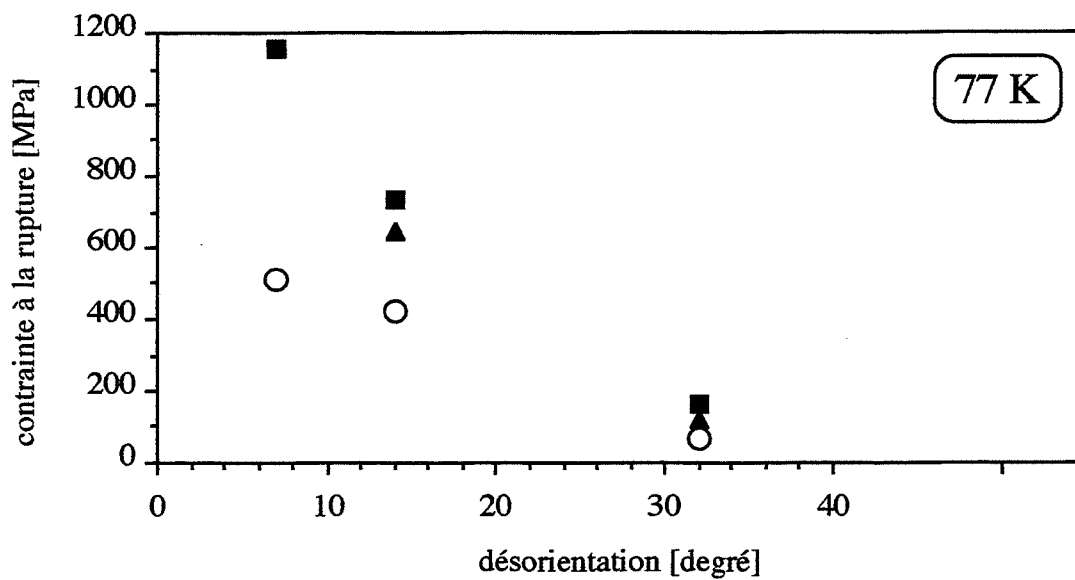


Figure 2.8 Contrainte à la rupture à 77 K des échantillons bicristallins selon leur l'état :

- pur
- avec ségrégation intergranulaire de carbone $C_j = 0,3$
- ▲ avec les joints saturés en carbone ségrégé $C_j = 0,9$

Comportement en dessous de la température ambiante

Pour les essais de flexion effectués à 77 K (figure 2.8), où il n'y a pas de déformation plastique avant la rupture quelles que soient la désorientation et la concentration intergranulaire en carbone, la contrainte à la rupture peut être calculée selon l'expression (2.1). Pour les trois joints examinés (7° , 14° et 32°), une ségrégation modérée de carbone ($C_j = 0,3$) entraîne un doublement de la contrainte de rupture par rapport à celle des joints purs. L'augmentation de la teneur en carbone ségrégué jusqu'à la saturation des joints ($C_j = 0,9$) est un peu moins bénéfique pour la cohésion des joints.

A basse température, une ségrégation modérée de carbone ($C_j = 0,3$) sur le joint de désorientation 14° améliore la ductilité et repousse la température de transition de 250 K à 200 K (figure 2.9.a). Par contre le comportement du bicristal avec le joint de 14° saturé en carbone ($C_j = 0,9$) est semblable à celui du bicristal purifié. Le bicristal contenant le joint de 14° avec une ségrégation modérée de carbone sollicité aux alentours de 200 K, pouvant supporter une déformation plastique de quelques %, présente la rupture mixte (clivage et intergranulaire).

La ségrégation du carbone au joint de 32° augmente légèrement la microductilité à 300 K et amène une microductilité même à 210 K, où le joint pur est déjà fragile, ce qui fait supposer que la transition ductile / fragile de ce joint avec une ségrégation modérée a lieu à une température plus basse que celle du joint pur (figure 2.9.b).

Les résultats concernant le joint de 37° à l'état pur ou avec une ségrégation de carbone (figure 2.9.c) nous font supposer que les températures de transition sont plus élevées que dans le cas d'autres joints examinés, mais l'existence d'une ségrégation modérée de carbone au joint améliore la ductilité au voisinage de 300 K.

En conclusion, nous sommes tentés de dire qu'une ségrégation de carbone forte ($C_j = 0,9$) ou modérée ($C_j = 0,3$) diminue la température de transition ductile / fragile. Elle peut augmenter considérablement la cohésion des joints de grains par rapport à celle des joints purs, comme c'est le cas pour le joint quelconque examiné, ou avoir un effet négligeable sur la cohésion mécanique, comme nous l'avons vu pour les joints de flexion étudiés.

Figure 2.9 Relation entre la déformation plastique à la rupture ou maximale enregistrée (symbolisée par \uparrow) et la température d'essai, pour les bicristaux contenant le joint :

a : de flexion de 14° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$

b : de flexion de 32° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$

c : de flexion de 37° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$

selon leur l'état :

○ purifié

■ avec la ségrégation intergranulaire de carbone $C_j = 0,3$

▲ avec la ségrégation intergranulaire de carbone $C_j = 0,9$

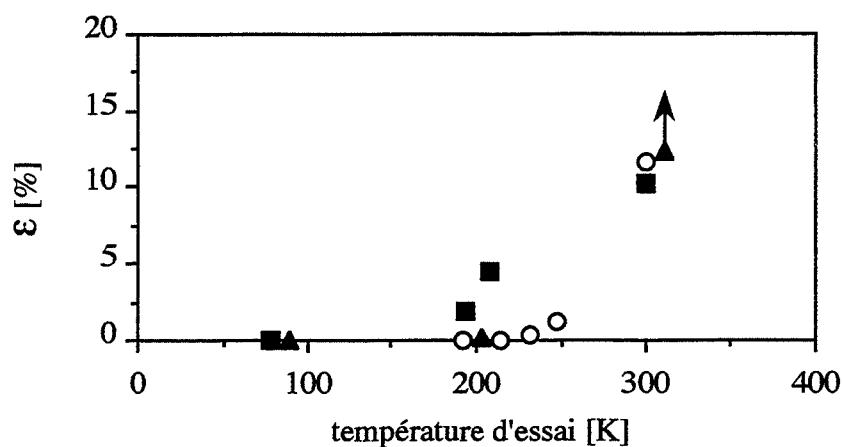


Figure 2.9.a

14°

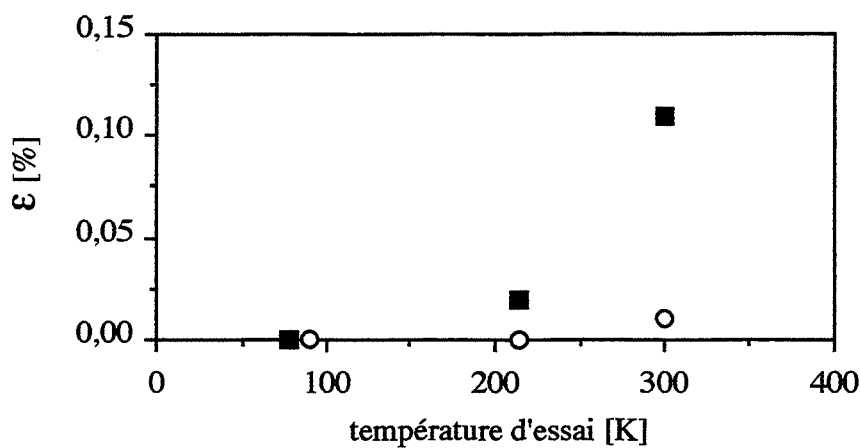


Figure 2.9.b

32°

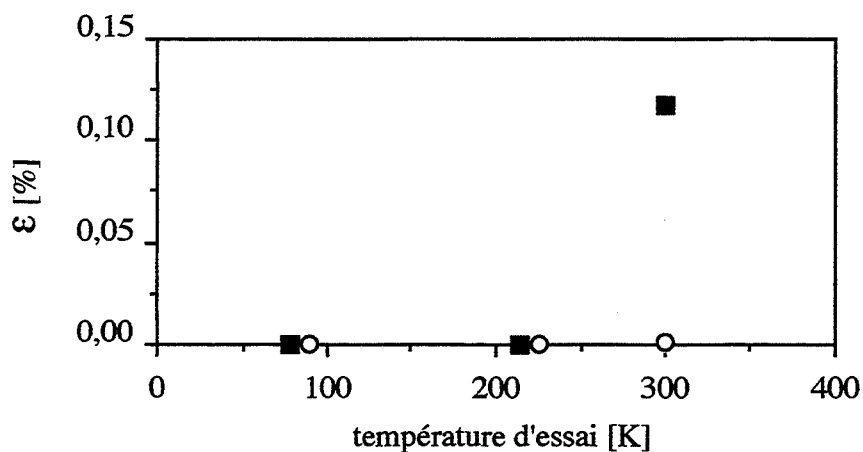


Figure 2.9.c

37°

2.2.3 JOINTS DE GRAINS AVEC DES CARBURES

A la température de l'azote liquide, l'existence de précipités au joint de désorientation de 32° n'a pas d'effet sur la cohésion de ce joint par rapport à sa cohésion à l'état pur (figure 2.10). Par contre, le joint de 7° couvert de précipités est légèrement moins résistant que le même joint à l'état pur (figure 2.10). Ce comportement presque identique des joints purs ou contenant des précipités a été retrouvé aussi pour les joints de désorientation 14° et 32°, sollicités vers 200K. A la température ambiante, nous disposons des résultats des essais de flexion pour le joint de désorientation de 37° et le joint quelconque (de flexion 32° et de torsion 10°) couverts de précipités (figure 2.11). Ainsi, on peut constater l'action nocive des carbures sur la résistance à la rupture de ces joints, encore plus prononcée que sur les joints de 7° et de 32° à 77 K.

2.3 DISCUSSION DES RÉSULTATS

Il nous semble que la différence majeure entre les résultats que nous venons de présenter et ceux de la bibliographie est le niveau de pureté du matériau soumis au traitement de carburation et, par conséquent, l'état de référence pour les propriétés du matériau carburé. En se basant sur les conditions expérimentales décrites dans les études précédentes, nous soupçonnons que, dans le matériau de départ (avant de commencer la carburation), les quantités d'oxygène restant de l'état brut [14, 17] ou d'hydrogène venant des traitements ultérieurs [3] n'étaient pas négligeables. Or, la présence d'hydrogène est à prendre en considération : nous avons été amenés à fournir une preuve expérimentale de son action nocive sur la cohésion intergranulaire (§ 2.2.1). En ce qui concerne l'oxygène, le matériau de départ des études précédentes en contenait des quantités importantes, comme 36 ppm at. [3] ou 120 ppm at. [14]. Or, cet élément même en très faible quantité (1 ppm at.) est réputé provoquer la fragilité intergranulaire du molybdène [26]. Ainsi, le matériau de départ, considéré comme référence, était-il pollué en éléments fragilisants.

Dans beaucoup de travaux publiés (par exemple [14]), la procédure expérimentale consistait à introduire dans le volume une quantité de carbone de plus en plus importante, en espérant déterminer ainsi le rôle propre du carbone sur les propriétés mécaniques du molybdène. Toutefois, en présence d'oxygène ou d'hydrogène, on ne peut conclure que sur l'effet du carbone sur ces éléments fragilisants : l'augmentation de la teneur de carbone a pour effet la neutralisation croissante de ces éléments (par exemple la diminution de la ségrégation de l'oxygène [10]), ce qui se traduit par l'amélioration de la ductilité du molybdène.

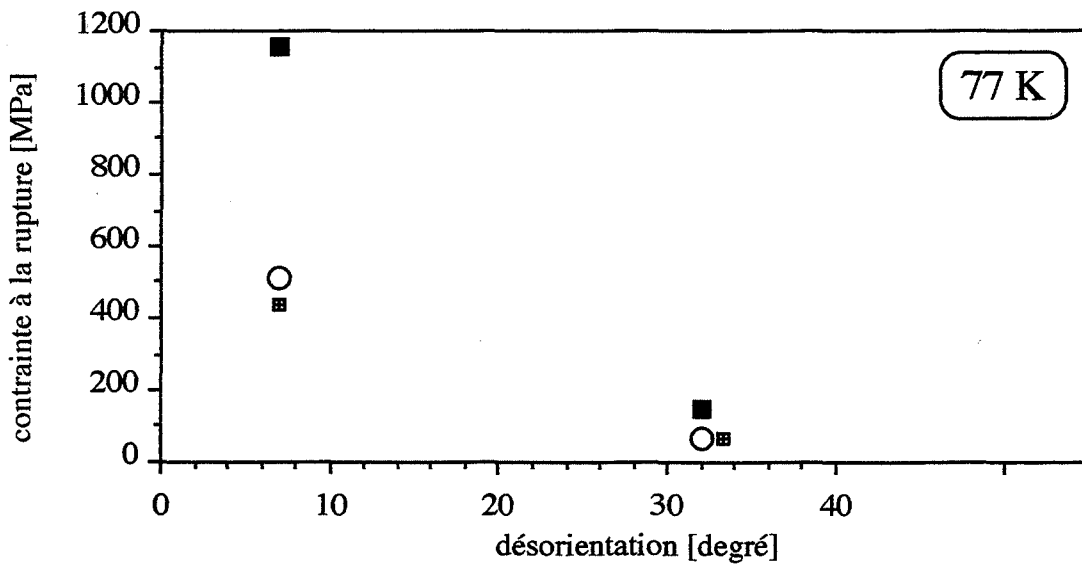


Figure 2.10 Contrainte à la rupture à 77 K des échantillons bicristallins selon leur état :

- pur
- avec des carbures au joint de grains
- avec ségrégation intergranulaire de carbone $C_j = 0,3$

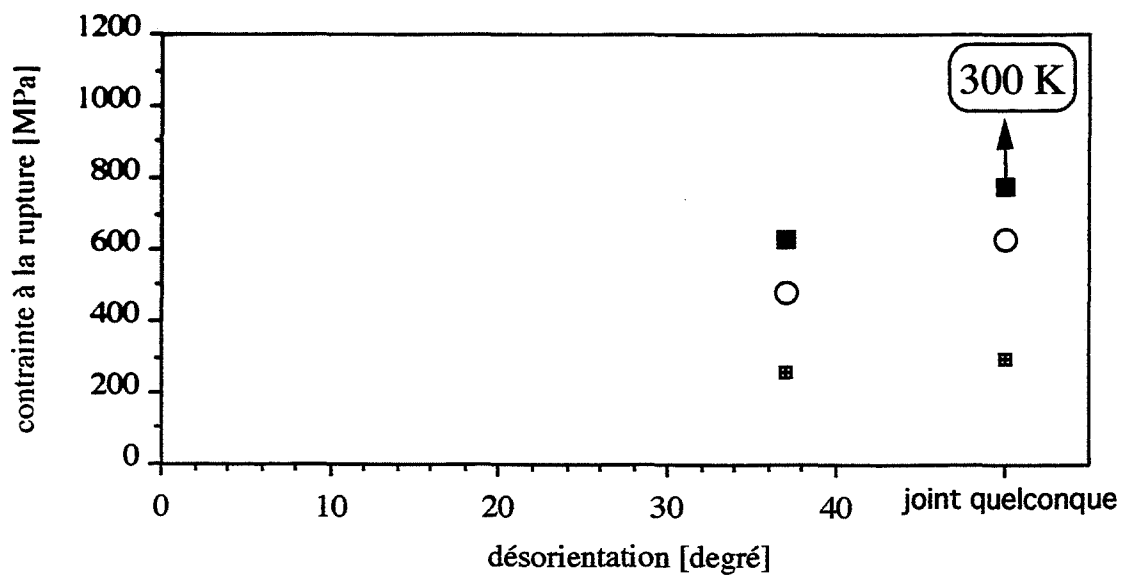


Figure 2.11 Contrainte à la rupture à 300 K des échantillons bicristallins selon leur état :

- pur
- avec des carbures au joint de grains
- avec ségrégation intergranulaire de carbone $C_j = 0,3$

Grâce à notre traitement de purification, nous pouvons nous prononcer sur le rôle propre du carbone sur la cohésion des joints de grains du molybdène.

D'après nos résultats, les bicristaux examinés contenant un joint de flexion autour de l'axe [100] ont une température de transition fragile - ductile dépendant de la désorientation : elle se situe au-dessous de la température ambiante pour les joints de faibles désorientations et dépasse la température ambiante pour les autres joints (c'est également le cas du joint quelconque étudié).

Quand les joints de grains contiennent du carbone en état de ségrégation, cette température de transition est repoussée vers des valeurs plus basses. Pour les joints de faibles désorientations, ceci n'a pas d'influence sur leur comportement mécanique à l'ambiante. Les joints de fortes désorientations gagnent un peu de ductilité à 300 K . La diminution de la température de transition du bicristal contenant un joint quelconque semble être plus importante que celle relative aux joints de flexion de fortes désorientations, car sa ductilité à l'ambiante augmente de façon considérable.

La précipitation du carbone aux joints est généralement néfaste, sans provoquer pour autant une chute importante de la cohésion des joints examinés. A la température ambiante, elle reste plus importante que celle des joints avec une ségrégation d'oxygène [26] ou une précipitation d'oxydes [7] ou celle des joints contenant de l'hydrogène, comme nous l'avons montré (§ 2.2.1).

CHAPITRE 3

SIMULATIONS DES STRUCTURES ATOMIQUES DES JOINTS DE GRAINS DU MOLYBDENE, A L'AIDE DE POTENTIELS A N CORPS

3.1 POTENTIELS INTERATOMIQUES À N CORPS

Jusqu'au début des années 80, la majorité des simulations des structures atomiques et des propriétés des matériaux se fondait sur les potentiels de paires [55]. Pour cette famille de potentiels, l'énergie totale du système ne dépend que des distances entre atomes. Les potentiels de paires reproduisent bien surtout les interactions à courte distance qui conditionnent certaines propriétés de joints de grains. Grâce à cette caractéristique, les potentiels de paires ont quelques succès à leur actif. En ce qui concerne les structures des joints de grains, ils ont prédit la faible largeur des joints et l'existence des motifs structuraux constituant les joints [27, 56]. Ceci a été démontré expérimentalement par des observations à l'aide de microscope à haute résolution [57, 58]. De même, leurs prédictions des coefficients de diffusion intergranulaire sont en accord avec les données expérimentales [59]. Les simulations statiques des défauts cristallins à l'aide de potentiels de paires ne nécessitent que des ordinateurs de moyenne puissance. Toutefois ils ont trois inconvénients principaux :

- On ne peut pas obtenir en même temps les valeurs correctes de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation d'une lacune. Un potentiel dont les paramètres sont ajustés sur l'énergie de cohésion donne une valeur théorique pour l'enthalpie de formation d'une lacune environ deux fois plus élevée que la valeur expérimentale. Il en résulte une grande imprécision du niveau absolu de l'énergie des joints de grains.

- Pour les cristaux cubiques isotropes, les potentiels de paires ne reproduisent au maximum que deux constantes élastiques sur trois indépendantes, la pression de Cauchy étant par principe égale à zéro. Pour les simulations de la ségrégation où les structures de joints de grains doivent accommoder des impuretés de tailles différentes, il est important de disposer d'un potentiel reproduisant fidèlement les constantes élastiques.

••• Les relaxations des couches atomiques au voisinage des surfaces libres perpendiculairement à celles-ci ne sont pas conformes aux observations expérimentales (cf. § 3.2.3).

A partir du début des années 80, des potentiels atomiques à n corps ont été développés pour modéliser des structures ou propriétés d'alliages métalliques [28, 60, 61]. Ces potentiels se caractérisent par un grand nombre de paramètres qu'il faut ajuster sur les données expérimentales, ce qui permet d'éliminer certains défauts inhérents aux potentiels de paires. Mais il n'y a pas que le nombre de paramètres qui détermine la qualité d'un potentiel. L'avantage déterminant des potentiels à n corps est qu'ils s'appuient sur des fondements physiques sérieux : ceci permet notamment de mieux comprendre les liens existants entre les propriétés physiques, chimiques, le comportement mécanique etc.

3.1.1 PRINCIPES PHYSIQUES

La définition de l'énergie de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger comme une fonctionnelle de la densité électronique [62] a donné les fondements de la théorie du "milieu effectif". Dans cette théorie, un atome immergé dans un environnement métallique n'est pas sensible aux détails de la structure des atomes l'entourant, à cause de l'effet d'écran caractéristique des systèmes métalliques. Il suffit ainsi de décrire le milieu dans lequel se trouve l'atome sans entrer dans les détails du vrai solide ou de la vraie surface. Dans la théorie du milieu effectif, l'environnement de l'atome est formé par un gaz électronique homogène (appelé par certains auteurs milieu-hôte). Ainsi, l'énergie de cohésion d'un atome dans un solide est égale à son énergie d'immersion dans un gaz électronique homogène. Cette énergie peut être calculée, une fois pour toutes, à partir de l'approximation de la densité locale.

Le modèle du milieu-hôte représente bien le phénomène d'échange des électrons de valence entre atomes (mobilité des électrons de valence) dans les métaux. Il suffit d'un seul paramètre pour décrire le gaz électronique homogène: sa densité. Ainsi l'environnement d'un atome est représenté par un seul paramètre.

Dans la théorie de la fonctionnelle de densité, pour les systèmes métalliques composés de plusieurs atomes interagissant entre eux, l'énergie de cohésion de ce type de système peut être calculée à partir de la densité électronique totale du système. Grâce aux propriétés variationnelles de l'énergie totale comme fonctionnelle de la densité électronique la différence entre la densité du système réel et la densité de l'état fondamental permet de calculer l'écart entre les énergies totales. Il suffit d'attribuer à la densité électronique de l'état fondamental un "bon facteur correcteur" pour pouvoir estimer l'énergie totale du système. La correction de la densité électronique donnée par la théorie du milieu effectif vient du fait qu'un atome

immergé dans un gaz électronique homogène induit des changements de densité de ce gaz et provoque la création d'un potentiel électrostatique.

Densité électronique d'un système d'atomes

Pour un système d'atomes, la densité électronique est supposée être la somme des densités induites par chaque atome du système :

$$\rho = \sum_i \Delta\rho_i$$

La densité électronique ρ_i au centre géométrique de l'atome i dépend de son voisinage c'est à dire de la position de chaque voisin. Dans la théorie du milieu effectif, on définit ρ_i comme étant la moyenne des densités provenant des autres atomes du système:

$$\rho_i \equiv \bar{\rho}_i = \left\langle \sum_{j \neq i} \Delta\rho_j \right\rangle_i$$

Cette densité moyenne est calculée autour de l'atome i dans une région délimitée par une sphère qui doit être neutre. On peut calculer son rayon en supposant qu'à l'intérieur, la charge du noyau et la somme de la densité de son gaz électronique et de la densité provenant des atomes voisins s'équilibrent. Pour les atomes du volume, la zone de calcul peut être assimilée à la cellule de Wigner-Seitz (pour les atomes de surface, la cellule en question est infiniment grande et son utilisation impossible). Cette démarche exige une parfaite symétrie sphérique. On ne peut donc pas prendre en compte la dépendance directionnelle de la densité, qui existe par exemple dans les métaux de transition.

Dans le domaine des densités caractéristiques des systèmes métalliques, on obtient une bonne approximation de la densité électronique si on prend une relation exponentielle liant cette grandeur et le rayon de la sphère:

$$\bar{\rho}(r_s) = \rho_0 \exp \left[-\eta (r_s - r_{s0}) \right] \quad (3.1)$$

avec $\bar{\rho}(r_s)$: densité dans la sphère de rayon r_s
 η : paramètre qui dépend du nombre atomique de l'atome considéré
 r_{s0}, ρ_0 : paramètres de la fonction de densité

Le paramètre caractéristique de l'environnement d'un atome (densité d'immersion $\bar{\rho}$) est fourni par l'équation (3.1) prenant pour r_s le rayon de neutralité (rayon de Wigner-Seitz).

Energie de cohésion

L'énergie de cohésion d'un système de m atomes s'écrit :

$$E_C = E_{\text{tot}} - m \cdot E^{\text{at}}$$

avec E_{tot} : énergie totale du système

E^{at} : énergie d'un atome libre

Dans la théorie du milieu effectif, on calcule cette énergie de cohésion comme une somme de trois termes:

$$E_C = \sum_i^m F_{C,i}(\bar{\rho}_i) + E_{AS} + E_{el} \quad (3.2)$$

avec F_C : fonction de cohésion

E_{AS} : énergie de recouvrement des sphères atomiques

E_{el} : énergie d'un électron

Expliquons maintenant ces trois termes de manière sans doute simpliste :

Fonction de cohésion

On définit la fonction de cohésion comme l'énergie nécessaire à l'immersion d'un atome dans un gaz électronique :

$$F_C(\bar{\rho}) = E^h(\bar{\rho}) - \alpha(\bar{\rho}) \cdot \bar{\rho}$$

$E^h(\bar{\rho})$ est l'énergie d'immersion dans un gaz homogène. C'est la différence entre l'énergie du système contenant un atome immergé dans un gaz homogène et la somme de l'énergie de ce gaz et de l'énergie de l'atome libre.

Le produit $\alpha(\bar{\rho}) \cdot \bar{\rho}$ résulte de l'interaction électrostatique entre la charge associée à l'atome dans la sphère et les charges électroniques de ses voisins (modifiées par l'immersion de l'atome). La quantité α s'exprime comme l'intégrale du potentiel électrostatique induit par l'atome immergé, dans la sphère neutre s_0 :

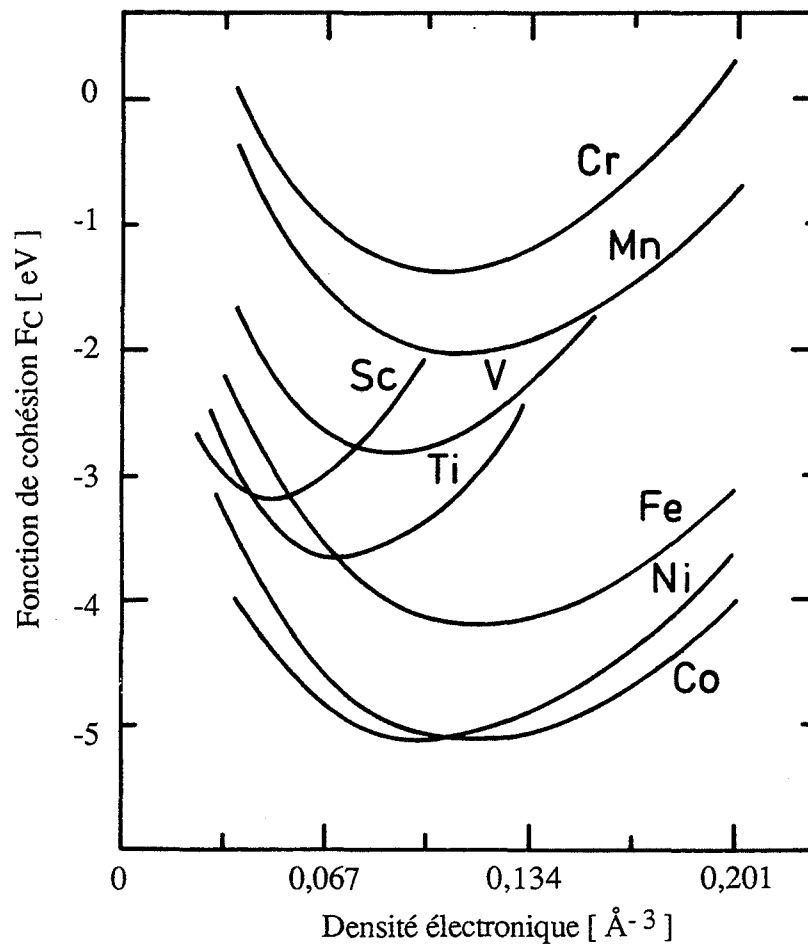


Figure 3.1 Fonctions de cohésion pour les métaux de transition 3d [63].

$$\alpha = \int_{s_0} \Delta\phi(r) d^3r$$

Chaque élément chimique a sa propre fonction de cohésion $F_C(\bar{\rho})$ indépendante de la configuration du système. Jacobsen, Norskov et Puska [63] ont donné les valeurs des fonctions F_C pour un certain nombre de métaux de transition (figure 3.1). Dans le domaine de faible densité, la décroissance de la fonction F_C est provoquée par l'hybridation entre les états atomiques et les états du gaz électronique. A partir d'une certaine densité, l'interaction entre les états atomiques et le gaz électronique devient répulsive. C'est pourquoi, chaque fonction de cohésion $F_C = f(\rho)$ présenté sur la figure 3.1 possède un minimum qui ne dépend que de la nature (nombre atomique) de l'atome considéré.

Energie de recouvrement

L'énergie de recouvrement, d'origine électrostatique, est aussi appelée énergie de correction de sphère atomique :

$$E_{AS} = -\frac{1}{2} \int O(r) \rho(r) \phi(r) d^3r$$

avec $O(r)$: fonction de recouvrement
 $\rho(r)$: densité électronique totale dans le point r de l'espace
 $\phi(r)$: potentiel électrostatique

L'énergie de recouvrement décrit la répulsion électrostatique qui apparaît lors du chevauchement de deux sphères neutres. Cette donnée est très importante dans la description des propriétés élastiques des métaux. Par exemple la constante élastique C_{44} , indépendante de la fonction de cohésion, est déterminée seulement par l'énergie électrostatique de recouvrement.

Energie d'un électron

Cette énergie est d'autant plus importante que l'environnement électrostatique s'éloigne du modèle du gaz homogène. L'énergie d'un électron est définie en termes de densité locale d'états. Elle dépend d'une part, des densités locales d'états induites par un atome immergé soit dans un gaz électronique homogène, soit dans un métal réel, et d'autre part des énergies de Fermi du métal et du gaz. Si l'environnement de l'atome ressemble à un nuage d'électrons libres, comme c'est le cas dans les métaux simples, cette énergie peut être négligée.

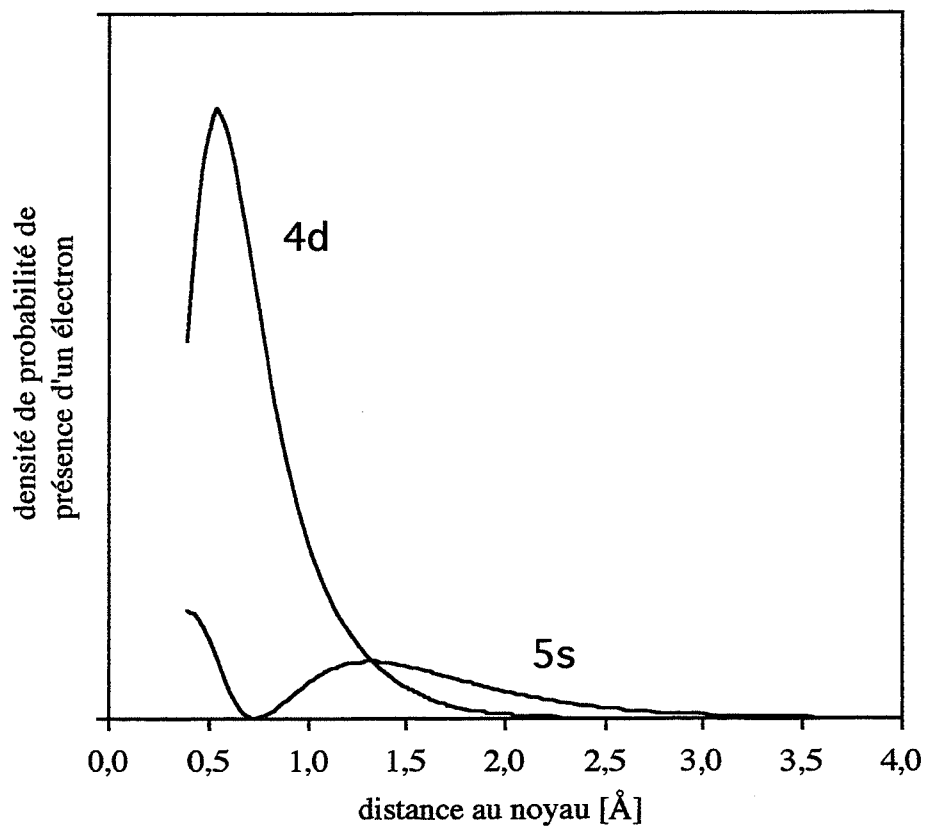
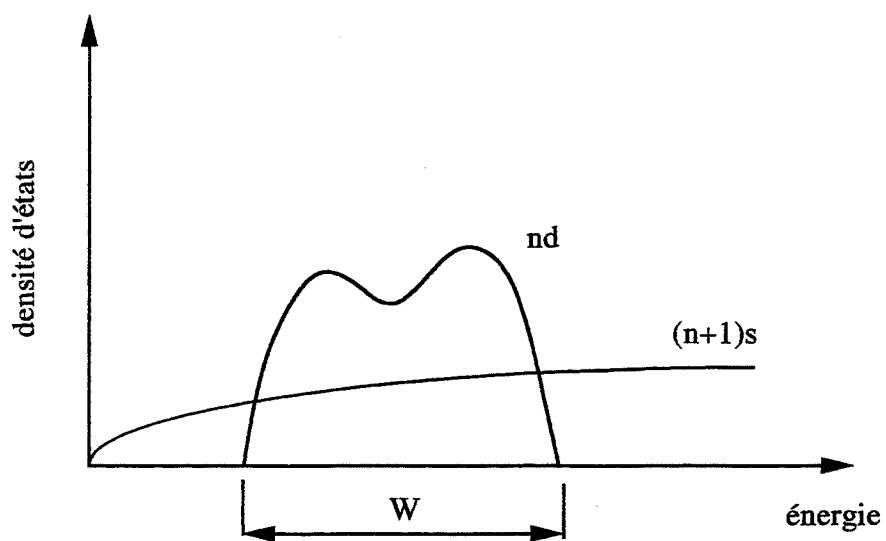


Figure 3.2 Densité de probabilité de présence d'un électron en fonction de distance au noyau, pour le molybdène.



Pour Mo, W (largeur de bande) égale à 10 eV [116]

Figure 3.3 Structure de bande de conduction pour les métaux de transition

Particularités relatives aux métaux de transition

Dans les métaux simples, l'environnement d'un atome est bien représenté par le gaz électronique homogène. Dans les métaux de transition, la présence de l'orbitale d est à l'origine de leurs propriétés particulières.

Le maximum de probabilité de présence d'un électron d apparaît pour les faibles distances du noyau où le potentiel du réseau est fortement attractif. Cette faible largeur de l'orbitale d par rapport aux distances interatomiques garantit sa stabilité. L'extension de cette orbitale est faible ($\sim 0,5 \text{ \AA}$) par rapport à l'orbitale s. Ainsi, les électrons d écrantent peu la charge du noyau. La configuration des états $(n+1)s$ et nd , prenant pour exemple le molybdène, est présentée sur la figure 3.2.

La représentation de la structure de bandes, dans l'espace des énergies montre le chevauchement de la large bande correspondant à l'état $(n+1)s$ et aux états s-p de niveaux inférieurs par l'étroite bande d (figure 3.3). L'interaction entre les bandes s et d est considérée comme une perturbation qui équivaut à un élargissement de la bande d. Cette résonance signifie qu'un électron de l'orbitale d peut sauter sur un état quelconque du gaz électronique l'entourant et vice versa; ce phénomène est pris en compte dans l'expression de l'énergie d'un électron. Par ailleurs, pour faciliter les calculs, la bande d est souvent représentée comme une bande de densité d'états constante, cette forme particulière est bien rendue par l'approximation des liaisons fortes.

3.1.2 CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES POTENTIELS UTILISÉS DANS NOTRE ÉTUDE

L'expression générale (3.2) de l'énergie de cohésion donnée par la théorie du milieu effectif est, en pratique, difficilement utilisable. Cette difficulté a été levée pour la première fois, par deux méthodes différentes [28, 60] de représentation des potentiels à n corps, publiées au même moment. Bien qu'elles se distinguent par des interprétations physiques différentes, elles adoptent pour l'énergie totale une expression à deux termes : l'un représentant les interactions à n corps et l'autre étant un potentiel de paires. Il s'agit en fait d'une formulation simplifiée de l'équation (3.2). La méthode de l'atome immergé (EAM - embedded atom method) développée par Daw et Baskes [60, 61] est plus générale et s'applique pratiquement à tous les systèmes métalliques, tandis que le potentiel à n corps de Finnis -Sinclair [28] ne s'applique qu'aux métaux de transition. Les paramètres de ces potentiels sont ajustés sur:

- le paramètre du réseau
- l'énergie de cohésion
- les constantes élastiques: C_{11}, C_{12}, C_{44} (pour les réseaux cubiques isotropes)

- l'enthalpie de formation d'une lacune

Parfois, pour d'autres potentiels, on utilise aussi la différence d'énergie des formes allotropiques [64].

3.1.2.1 Méthode de l'atome immergé (EAM)

La simplification apportée par Daw et Baskes [60, 61] par rapport à la théorie du milieu effectif s'appuie sur un raisonnement que nous résumons ci-après.

La solution de l'équation de Schrödinger donne la densité électronique pour un potentiel donné et ainsi l'énergie est une fonctionnelle de ce potentiel. Hohenberg et Kohn [62] ont démontré que le potentiel est déterminé par la densité électronique à une constante près : l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité.

Pour un milieu comprenant une perturbation (une impureté, une lacune etc.), l'énergie totale est une fonctionnelle des potentiels du milieu et de la perturbation. Le potentiel du milieu est déterminé par sa densité électronique, lorsque celui-ci est non perturbé, et celui de la perturbation est défini par sa position et sa charge. L'énergie du milieu avec une perturbation est une fonctionnelle de la densité électronique du milieu non perturbé $\rho_h(r)$ et d'une fonction liée à la nature (Z) et la position (R) de la perturbation [65] :

$$E = F_{Z,R}[\rho_h(r)] \quad (3.3)$$

C'est une nouvelle définition de l'énergie qui n'est pas une fonctionnelle de la densité électronique totale, comme le prévoit le théorème de Hohenberg et Kohn. La fonctionnelle F (3.3) est universelle en ce sens qu'elle ne dépend pas de l'interaction entre perturbation et milieu.

Dans la méthode du quasi-atome de Stott et Zaremba [65], l'énergie d'une impureté est déterminée par la densité électronique du milieu non perturbé, avant que la perturbation y soit introduite. Selon Norskov [66] ou selon l'approximation de densité uniforme de Stott et Zaremba [65], l'énergie du défaut ne dépend que de son proche environnement. Dans le cas d'un milieu non uniforme, l'énergie de la perturbation peut être calculée selon (3.3), où F est une fonction, si la densité du milieu est prise égale à la densité au point où se trouve la perturbation.

Le problème de la perturbation décrit ci-dessus peut être traité comme celui d'un défaut dans le jellium, milieu dans lequel les charges ioniques sont réparties uniformément, les électrons se déplacent librement et les densités des charges négatives et positives se compensent. Dans cette approximation, Puska et coll. [67] ont calculé les énergies

d'immersion en fonction de la densité du milieu pour tous les atomes appartenant aux trois premières rangées de la table de Mendeleiev (entre H et Ar). Ils trouvent deux types de comportement :

- pour les gaz rares : l'énergie est une fonction linéaire de la densité. Son minimum correspond à la densité zéro. Cette énergie vient des interactions répulsives entre le gaz électronique et les électrons de l'atome.

- pour les éléments chimiquement actifs : dans le domaine des faibles densités, l'énergie présente un minimum qui correspond aux énergies de liaison chimique de cet élément [67], tandis que pour les fortes densités, l'énergie est une fonction linéaire de ce paramètre. Comme pour les gaz rares, la partie répulsive des interactions a son origine dans l'énergie cinétique d'interaction entre le gaz électronique et les électrons de l'atome. Lorsque les électrons du gaz électronique sont transférés vers le niveau de valence de l'atome ($F(0)$ correspond à l'affinité chimique de l'atome) et lorsque ces électrons supplémentaires sont "écrantés" (cas des faibles densités) [65], il en résulte des interactions attractives.

De cette comparaison, Baskes et coll. [68] en déduisent que le comportement des éléments chimiquement actifs ne peut pas être décrit par les potentiels de paires.

En considérant chaque atome du réseau comme une perturbation immergée dans le jellium, l'énergie de ce système s'élève à :

$$E = \sum_1^m F(\rho_i) \quad (3.4)$$

avec F : énergie d'immersion de l'atome i (c'est la différence entre l'énergie d'un atome dans le gaz électronique uniforme et l'énergie de l'atome libre)

ρ_i : densité du milieu au point où se trouve l'atome i

m : nombre d'atomes dans le milieu assimilé au jellium

L'équation (3.4) conduirait à des propriétés irréalistes, car l'approximation du jellium ne rend pas compte de la distribution des charges dans un solide réel. Même si on suppose que les électrons sont libres, les charges positives ne forment pas un fond continu : ainsi, on ne peut pas se permettre de négliger les interactions électrostatiques. Pour corriger cette omission, il est nécessaire d'ajouter un terme représentant la répulsion électrostatique à courte distance. Ainsi l'énergie totale du système composé de m atomes est la somme des contributions individuelles de chaque atome :

$$E_{\text{tot}} = \sum_1^m \left\{ F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{m-1} \Phi(r_{ij}) \right\} \quad (3.5)$$

avec $F(\rho_i)$: fonction de cohésion, assimilée à l'énergie d'immersion

$\Phi(r_{ij})$: potentiel de paires représentant la répulsion électrostatique

r_{ij} : distance entre les atomes i et j

En supposant que la densité du milieu au point où se trouve l'atome i est la somme des densités électroniques des voisins de cet atome, on a:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^{m-1} \rho_j(r_{ij})$$

Il s'en suit alors que l'énergie totale est une fonction des positions atomiques [69].

La méthode de l'atome immergé consiste à déterminer à l'avance la densité électronique, la répulsion électrostatique et ensuite à chercher la fonction F qui satisfait l'équation (3.5). Elle a été appliquée à de nombreux cas [70 - 80].

Remarque

Il est possible d'obtenir des informations sur l'énergie d'immersion en utilisant l'équation d'état établie pour les réseaux comprimés ou dilatés. Rose et coll. [81] ont montré que, pour la majorité des métaux (sans transition de phases), l'énergie potentielle par atome $E(r^{ws})$ peut être représentée au moyen d'une fonction universelle $E^*(a^*)$ définie ci-dessous.

Si on pose :

$$a^* = \frac{(r^{ws} - r_e^{ws})}{\sqrt{\frac{E^{coh}}{12 \pi B r_e^{ws}}}}$$

avec r_e^{ws} : rayon de la sphère de Wigner-Seitz à l'équilibre. Pour les réseaux cubiques $r_e^{ws} = 3 \sqrt{\frac{3}{4 N \pi}} \cdot a_0$, où N est le nombre d'atomes par maille élémentaire et a_0 le paramètre de la maille à l'équilibre.

r^{ws} : rayon de la sphère de Wigner-Seitz du réseau en compression ou en dilatation

B : module de compressibilité

E^{coh} : énergie de cohésion pour le paramètre de maille à l'équilibre (a_0),

on peut écrire :

$$E(r^{ws}) = E^{coh} \cdot E^*(a^*)$$

Rose et coll. [81] ont proposé une représentation analytique de E^* , ainsi qu'une forme simplifiée de cette fonction :

$$E^* = - (1 + a^*) \cdot \exp[-a^*]$$

Il existe de nombreux exemples d'application de la méthode de Rose et coll. [76 - 79, 82 - 86]. Toutefois, sa mise en pratique est difficile si on souhaite prendre en compte un nombre de voisins supérieur à celui des premiers voisins. De plus les équations d'état déterminées par Rose et coll. [81] ne se fondent que sur les propriétés mécaniques des réseaux, sans considérer l'énergie de formation d'une lacune ou l'énergie de surface.

3.1.2.2 Potentiel à n corps de Finnis et Sinclair

Finnis et Sinclair [28] ont construit leur modèle sur les bases de l'approximation des liaisons fortes. Cette approximation sert à décrire les bandes d'énergie à partir des états atomiques. Elle convient pour les électrons des couches d des métaux de transition, mais elle est peu appropriée aux électrons de conduction. Pour calculer l'énergie de cohésion par atome, Finnis et Sinclair utilisent un résultat de l'approximation du second moment, qui présente cette énergie comme une fonction linéaire de la racine carrée du nombre de coordination atomique. Dans leur modèle, l'énergie totale d'un ensemble de m atomes s'écrit:

$$E_{\text{tot}} = E_N + E_P$$

avec E_P : potentiel conventionnel de paires représentant les interactions répulsives
noyau - noyau

E_N : terme représentant les interactions à n corps de caractère attractif

$$E_N = - A \sum_i^m f(n_i)$$

où A est une constante positive et n_i est une densité locale, somme des contributions des

voisins $n_i = \sum_{j=1}^{m-1} n_j(r_{ij})$

Les auteurs proposent deux interprétations physiques de n_i :

- densité de charge électronique au point i qui est la somme des densités électroniques des voisins [60].
- densité des sites atomiques. Dans ce cas, E_N est une énergie dépendant du volume, comme dans le modèle de Maeda [87].

Dans leur approche, tous les paramètres du potentiel sont ajustés sur les données expérimentales; ils ne dépendent donc pas des interprétations physiques précédentes.

Dans la représentation de $f(n_i)$ de Finnis et Sinclair, le terme $n_j(r_{ij})$ est une fonction parabolique de la distance r_{ij} et, par analogie avec l'approximation des liaisons fortes, la fonction de densité est supposée avoir la forme suivante :

$$f(n_i) = \sqrt{n_i} \quad (3.6)$$

Pour le potentiel de paires E_p , Finnis et Sinclair ont choisi un polynôme du 5-ème degré. Ils ont appliqué leur méthode à des métaux de transition de structure cubique centrée : fer, métaux appartenant au groupe V_B (V, Nb, Ta) ou au groupe VI_B (Cr, Mo, W).

Nous allons discuter de la validité du potentiel que Finnis et Sinclair ont proposé pour le molybdène, en comparant avec les données expérimentales certaines propriétés prédites d'une part par ce potentiel et d'autre part par d'autres potentiels (cf. paragraphe 3.2.3).

3.2 PARAMÉTRAGE D'UN POTENTIEL INTERATOMIQUE POUR LE MOLYBDÈNE, BASÉ SUR LA MÉTHODE DE L'ATOME IMMERGÉ

3.2.1 EQUATIONS UTILISÉES

La volonté de donner plus de fondements physiques au potentiel Mo-Mo par rapport au potentiel de Finnis et Sinclair [28], nous a conduit à suivre les principales démarches de la méthode de l'atome immergé. Le potentiel Mo-Mo se définit à partir des fonctions mathématiques simples suivantes :

- la densité électronique autour d'un atome de Mo,
- la fonction d'immersion d'un atome de Mo dans le gaz électronique uniforme,
- l'énergie de répulsion entre deux noyaux d'atomes de Mo.

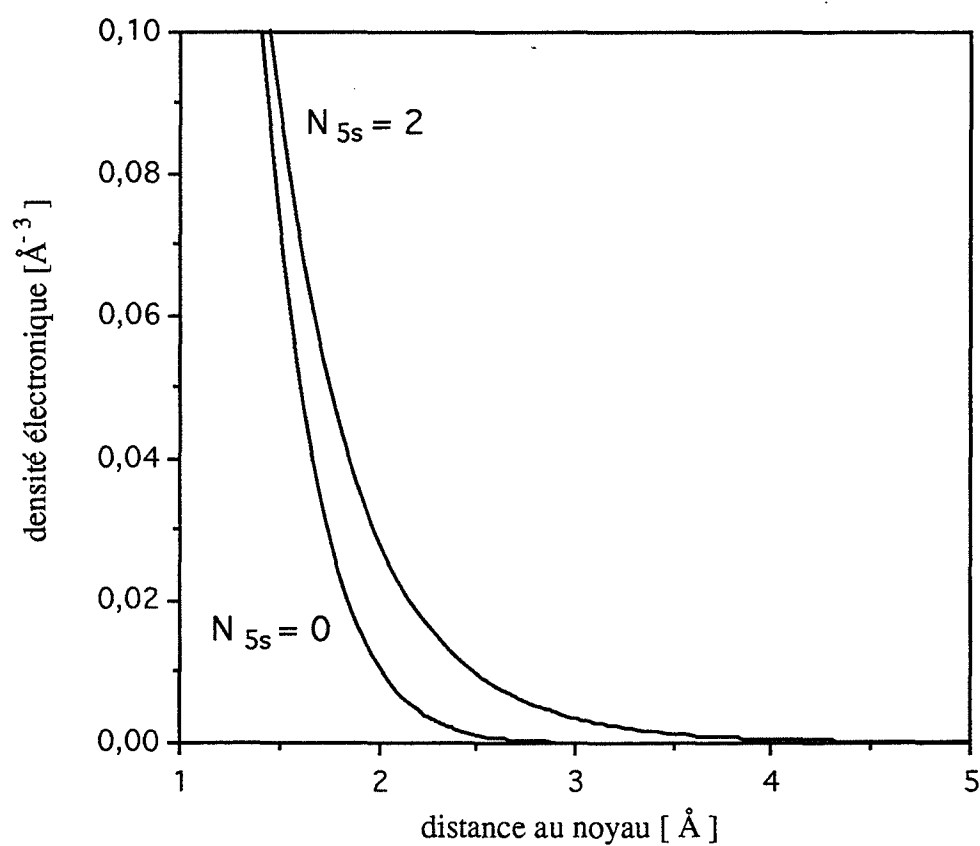


Figure 3.4 Densité électronique autour d'un atome de molybdène, en fonction de répartition des électrons entre les orbitales s et d.

Densité électronique

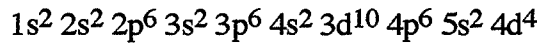
En considérant la symétrie sphérique, la densité électronique ρ_j autour d'un atome est la somme des densités de chaque orbitale ρ_i^0 :

$$\rho_j(r) = \sum_i N_i \rho_i^0(r)$$

avec i : type d'orbitale

N_i : nombre d'électrons sur l'orbitale i

Dans la configuration électronique du molybdène :



on peut négliger les orbitales internes ($1s \rightarrow 4p$) car elles se caractérisent par leur remplissage complet et leur densité maximale correspond à une faible distance du noyau. Pour les distances supérieures à $1,5 \text{ \AA}$, la majeure partie de la densité provient des orbitales externes (de valence) $5s$ et $4d$. Par conséquent, l'expression précédente peut être simplifiée :

$$\rho_j(r) = N_{5s} \cdot \rho_{5s}^0(r) + (6 - N_{5s}) \cdot \rho_{4d}^0(r)$$

Cette densité est celle de l'atome libre calculée par exemple par Herman et Skillman [88] et plus récemment par Clementi et Roetti [89], à partir de théorie de Hartree-Fock. Pour des distances caractéristiques du réseau cristallin du molybdène, les résultats de ces deux calculs sont équivalents. A priori, la répartition des 6 électrons de valence entre les orbitales $5s$ et $4d$ n'est pas connue. La densité totale ρ_j peut varier de façon considérable en fonction du remplissage (N_{5s}) de l'orbitale s comme le montre la figure 3.4, où les deux courbes présentes encadrent le domaine dans lequel se place la fonction réelle de densité.

Dans le domaine $N_{5s} \in (0, 2)$, la fonction analytique qui, à notre avis, décrit le mieux la variation de la densité totale est une fonction exponentielle du type :

$$\rho_j(r) = \rho_o \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_o} - 1 \right) \right] \quad (3.7)$$

avec r_o : distance entre les premiers voisins ($r_o = \frac{\sqrt{3}}{2} a_o$, où a_o est le paramètre de la maille cubique centrée)

ρ_o : densité provenant du premier voisin

β : paramètre ajustable

Rappelons-nous que, dans la méthode de l'atome immergé, la densité au point où se trouve l'atome i est la somme de densités atomiques provenant de chacun de ses voisins j :

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}), \text{ où } r_{ij} \text{ est la distance entre l'atome } i \text{ et } j$$

Fonction d'immersion

La forme analytique de la fonction d'immersion $F(\rho)$ est choisie de manière arbitraire. D'après les travaux de Puska et coll. [67], les fonctions d'immersion établies pour les éléments des trois premières rangées de la table de Mendeleiev remplissent trois conditions, auxquelles nous allons nous restreindre pour construire la fonction d'immersion du molybdène :

- pour la densité nulle, donner une valeur d'énergie égale à zéro,
- avoir un minimum (ou seulement une pente négative [82]),
- dans tout le domaine de densité à considérer, avoir une courbure positive.

Les énergies déterminées par Puska et coll. [67] peuvent être représentées par exemple par des fonctions polynomiales, comme nous avons pu le vérifier. Dans la bibliographie, on trouve le plus souvent ce type de fonction [61, 63], ainsi que des fonctions logarithmiques [66]. Comme dans le cas du potentiel à N-corps de Finnis et Sinclair [28], la majorité de ces fonctions ne satisfait pas les deux dernières conditions énoncées plus haut. De même, pour le molybdène, ce type de fonction ne permettait pas de remplir à la fois les trois conditions mentionnées ci-dessus.

Dans le souci de les satisfaire, nous avons choisi une fonction correspondant à la somme d'une fonction exponentielle et d'une fonction linéaire :

$$F = a + b \cdot \rho_j + c \cdot \exp \left[d \cdot \rho_j \right] \quad (3.8)$$

où a, b, c, d sont des paramètres ajustables.

Potentiel de paires

Le potentiel de paires représente les interactions électrostatiques entre deux noyaux. C'est une interaction répulsive [82] de deux charges positives soumises à l'effet d'écran. Ce potentiel dépend uniquement de la distance r séparant les noyaux et de leurs charges :

$$\Phi(r) = \frac{q_1 q_2}{r} \quad (3.9)$$

avec q_1, q_2 : charges effectives

La charge effective en fonction de la distance au noyau peut être décrite par la fonction exponentielle [70] :

$$q = Z_0 \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right] \quad (3.10)$$

avec Z_0 : charge à la distance du premier voisin ($r = r_0$)

α : paramètre ajustable

Pour deux atomes de même nature, l'expression (3.9) se simplifie:

$$\Phi(r) = \frac{Z_0^2}{r} \exp \left[-2\alpha \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right] \quad (3.11)$$

3.2.2 PROCÉDURE D'AJUSTEMENT DES PARAMÈTRES

Si on veut utiliser la méthode précédente (cf. § 3.2.1), il y a 8 paramètres ($\rho_0, \beta, a, b, c, d, Z_0, \alpha$) à déterminer. On dispose de 7 équations sous forme analytique :

1 - énergie d'un atome dans le monocristal parfait

$$F(\rho_e) + \frac{1}{2} \sum_v \Phi(r) - E^{\text{coh}} = 0 \quad (3.12)$$

avec E^{coh} : énergie de cohésion

\sum_v : somme pour tous les voisins

ρ_e : densité électronique d'équilibre

$$\rho_e = \sum_v \rho(r)$$

2 - force agissant sur un atome dans un réseau parfait

$$\frac{dF(\rho_e)}{d\rho_e} \cdot \sum_v \left[\frac{(r_i)^2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right] + \frac{1}{2} \sum_v \left[\frac{(r_i)^2}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} \right] = 0 \quad (3.13)$$

avec r_i : coordonnée du vecteur r selon l'axe i ($i = 1, 2, 3$)

3 - énergie de formation d'une lacune

$$E_{FL} = E_{FL}^o - E_{RL} \quad (3.14)$$

avec E_{FL}^o : énergie théorique de formation d'une lacune en l'absence de relaxation

E_{RL} : énergie de relaxation autour d'une lacune

$$E_{FL}^o = - \rho_e \frac{dF(\rho_e)}{d\rho_e} + \frac{1}{2} \frac{d^2 F(\rho_e)}{d(\rho_e)^2} \sum_v [\rho(r)]^2 - \frac{1}{2} \sum_v \Phi(r) \quad (3.15)$$

avec $\rho(r)$: densité provenant du voisin v

L'énergie expérimentale de relaxation d'une lacune n'est pas connue. Sa valeur simulée avec les potentiels à n corps est de l'ordre de quelques centièmes [28 , 61] ou de quelques dixièmes d'eV [80]. L'utilisation de l'équation (3.15) pour l'ajustement des paramètres d'un potentiel nécessite l'estimation de cette valeur.

4 - pression de Cauchy

$$P = \frac{1}{2} (C_{12} - C_{44}) = \frac{1}{2\Omega} \frac{d^2 F(\rho_e)}{d(\rho_e)^2} \left[\sum_v \frac{(r_i)^2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right]^2 \quad (3.16)$$

Ω étant le volume atomique. Pour les réseaux cubiques, si N est le nombre d'atomes par maille élémentaire:

$$\Omega = \frac{(a_o)^3}{N}$$

5 - constante élastique C_{11}

$$\begin{aligned} C_{11} = & \frac{1}{\Omega} \left\{ \frac{d^2 F(\rho_e)}{d(\rho_e)^2} \left[\sum_v \frac{(r_i)^2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right]^2 + \right. \\ & + \frac{dF(\rho_e)}{d\rho_e} \sum_v \left[\frac{(r_i)^4}{(r)^2} \left(\frac{d^2 \rho(r)}{d(r)^2} - \frac{1}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) \right] + \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_v \left[\frac{(r_i)^4}{(r)^2} \left(\frac{d^2 \Phi(r)}{d(r)^2} - \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

6 - une des constantes élastiques C_{12} ou C_{44}

$$C_{12} = \frac{1}{\Omega} \left\{ \frac{d^2 F(\rho_e)}{d(\rho_e)^2} \left[\sum_v \frac{r_1 r_2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right]^2 + \right. \\ \left. + \frac{dF(\rho_e)}{d\rho_e} \sum_v \left[\frac{(r_1 r_2)^2}{(r)^2} \left(\frac{d^2 \rho(r)}{d(r)^2} - \frac{1}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_v \left[\frac{(r_1 r_2)^2}{(r)^2} \left(\frac{d^2 \Phi(r)}{d(r)^2} - \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) \right] \right\}$$

$$C_{44} = \frac{1}{\Omega} \left\{ \frac{d^2 F(\rho_e)}{d(\rho_e)^2} \left[\sum_v \frac{r_2 r_3}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right]^2 + \right. \\ \left. + \frac{dF(\rho_e)}{d\rho_e} \sum_v \left[\frac{(r_2 r_3)^2}{(r)^2} \left(\frac{d^2 \rho(r)}{d(r)^2} - \frac{1}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_v \left[\frac{(r_2 r_3)^2}{(r)^2} \left(\frac{d^2 \Phi(r)}{d(r)^2} - \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) \right] \right\}$$

7 - énergie de la surface (xyz) par unité d'aire

$$E_{S_{xyz}} = E_{S_{xyz}}^o - E_{RS} \quad (3.17)$$

avec $E_{S_{xyz}}^o$: énergie théorique de la surface xyz en l'absence de relaxation

E_{RS} : énergie de relaxation des atomes superficiels

$$E_{S_{xyz}}^o = \sum_{k=1}^{k=s} F(\rho_k) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=s} \sum_1^{z_k} \Phi(r) - s \cdot E^{coh}$$

avec s : nombre d'atomes dont la densité a changé après la création de la surface

z_k : nouveau nombre de voisins de l'atome k

ρ_k : nouvelle densité de l'atome k à la surface

On ne dispose pas des valeurs expérimentales des énergies de surface à 0 K, mais des valeurs mesurées à températures élevées et extrapolées à 0 K dans certains cas. Pour le molybdène, dans la bibliographie, on ne trouve qu'une valeur moyenne de l'énergie de surface extrapolée à 0 K. Toutefois, les simulations de Ackland et Finnis [90] pour les

| densité (éq. 3.7) | | | |
|----------------------------|---------|--------------------|---------------------------------------|
| $\rho_o [\text{\AA}^{-3}]$ | β | $r_o [\text{\AA}]$ | distance de troncature $[\text{\AA}]$ |
| 0,001097935 | 3,9 | 2,725209 | 4,8 |

| fonction d'immersion (éq. 3.8) | | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------|-------------------------|
| a [eV] | b [eV· \AA^3] | c [eV] | d [eV· \AA^3] |
| -2,67347278 | -634,797479 | 0,57637522 | -38,421 |

| répulsion Mo - Mo (éq. 3.10) | | | |
|---|----------|--------------------|---------------------------------------|
| $Z_o [\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1}]$ | α | $r_o [\text{\AA}]$ | distance de troncature $[\text{\AA}]$ |
| 1,14335933 | 4,8 | 2,725209 | 3,5 |

Tableau 3.1 Paramètres du potentiel interatomique issus de la méthode de l'atome immergé, pour le molybdène.

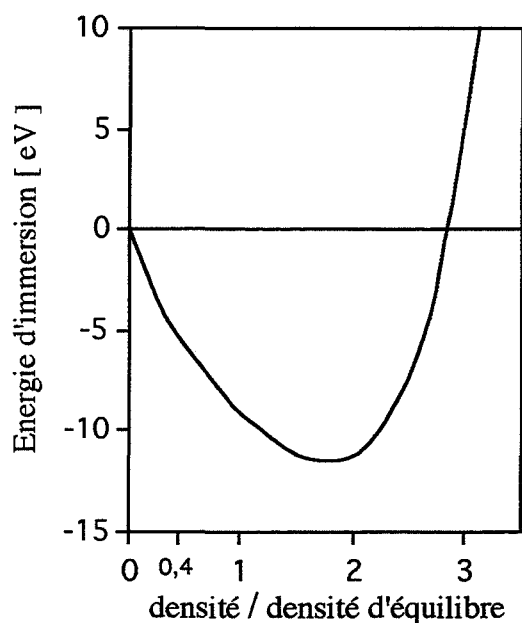


Figure 3.5 Fonction d'immersion pour le molybdène.

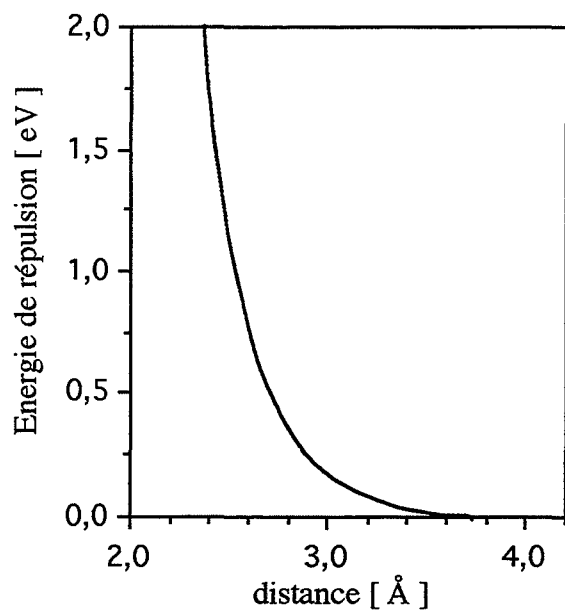


Figure 3.6 Energie de répulsion entre deux atomes de molybdène, en fonction de leur distance.

différents métaux ont montré que l'énergie de la surface (100) est proche de la valeur moyenne.

Application au cas du molybdène

Parmi les 7 équations mentionnées ci-dessus, nous nous sommes servis des équations (3.12), (3.13) et (3.16) pour calculer $F(\rho_e)$, $F'(\rho_e)$ et $F''(\rho_e)$, ce qui a permis de calculer les paramètres a , b , c de la fonction d'immersion (3.8). Nous avons utilisé l'équation (3.15) pour calculer directement le coefficient Z_0 du potentiel de paires (3.11). Les autres équations ont des formes analytiques trop complexes pour pouvoir en extraire les valeurs des autres paramètres.

α et β ont été déterminés par des ajustements progressifs. Les deux paramètres ρ_0 et d , qui sont indépendants des constantes élastiques et de l'énergie de formation d'une lacune, ont été ajustés au moyen de simulations, respectivement sur l'énergie de la surface (100) et l'énergie d'auto-migration du molybdène par le mécanisme lacunaire. La simulation de la migration consiste à chercher le col d'énergie en déplaçant un atome du Mo vers une lacune en position de proche voisin.

Après chaque détermination complète des paramètres, il faut vérifier que les énergies de relaxation autour d'une lacune E_{RL} (équation (3.14)) et des atomes superficiels E_{RS} (équation (3.17)) ont été estimées convenablement, en relaxant les structures respectives à l'aide du potentiel en question.

Les résultats finaux de l'ajustement des paramètres sont présentés dans le tableau 3.1.

La fonction d'immersion ne passe pas par l'origine du repère énergie - densité. Bien que le domaine de faibles densités n'ait pas d'intérêt pour nos applications, nous proposons de la modifier pour être en accord avec les prédictions physiques (§ 3.2.1). Pour les densités comprises entre 0 et 0,4 fois la densité d'équilibre, la courbe d'immersion peut être remplacée par exemple par une droite. La fonction d'immersion ainsi modifiée est présentée sur la figure 3.5 et le potentiel répulsif sur la figure 3.6.

3.2.3 PROPRIÉTÉS DU MOLYBDÈNE PRÉDITES À PARTIR DE DIVERS POTENTIELS

Pour démontrer les avantages et indiquer les imperfections du potentiel que nous avons déterminé (tableau 3.1), nous comparons un certain nombre de propriétés calculées à l'aide de ce potentiel avec les valeurs expérimentales correspondantes. Il est utile de le situer par rapport à d'autres potentiels d'usage courant (tableau 3.2) : pour juger l'incidence de la prise en compte de fondements physiques dans l'établissement du potentiel, nous le comparons

| propriété | (unité) | valeur expérimentale | [référence] | valeurs calculées selon le type de potentiel | | |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------|--|--|------------------------|
| | | | | Mie [23] | Finnis- Sinclair (notre travail) | EAM (notre travail) |
| a_0 | (Å) | 3,1466 | [119] | 3,1468 | 3,1472 | 3,1468 |
| E_{coh} | (eV) | 6,82 | [120] | 6,0 | 6,82 | 6,82 |
| C_{11} | (10^{11} Pa) | 4,647 | [28] | 1,22 | 2,901 | 2,750 |
| C_{12} | (10^{11} Pa) | 1,615 | [28] | 1,19 | 1,008 | 1,615 |
| C_{44} | (10^{11} Pa) | 1,089 | [28] | 1,19 | 0,680 | 1,08 |
| E_{FL} | (eV) | 3,0±0,2 | [121] | 2,4 | 2,55 | 2,9 |
| E_{RL} | (eV) | | | 0,6 | 0,03 | 0,6 |
| E_{S100} | (mJ / m ²) | 2907 | [91] | 2200 | 2100 | 2976 |
| E_{RS100} | (mJ / m ²) | | | | 2 | 3 |
| σ_{S100} | (mJ / m ²) | | | | 2241 | 2995 |
| E_{32°/E_{S100} | - | 0,44* | [23] | 0,37 | 0,59 | 0,45 |

- a_0 : paramètre de la maille cubique élémentaire
 E_{coh} : énergie de cohésion
 C_{11}, C_{12}, C_{44} : constantes élastiques
 E_{FL}, E_{RL} : énergie de formation d'une lacune et énergie de relaxation autour d'une lacune
 E_{S100}, E_{RS100} : énergie de surface et énergie de relaxation des atomes superficiels pour le plan (100) à 0 K
 σ_{S100} : contrainte de surface (100) à 0 K (Annexe A.3)
 E_{32° : énergie du joint de grains de flexion 32° autour de l'axe [100] à 0 K
* : rapport expérimental des tensions du joint et de la surface

Tableau 3.2 Comparaison des propriétés données par trois potentiels interatomiques, pour le molybdène.

avec un potentiel de paires de type Mie; pour estimer la méthode de paramétrage, nous présentons, à titre de comparaison, les résultats obtenus à l'aide du potentiel de Finnis - Sinclair.

Les résultats obtenus à partir du potentiel de paires sont tirés du travail effectué par Nowicki [23]. Nous avons mené les calculs avec notre potentiel EAM et avec le potentiel Finnis - Sinclair pour des structures contenant le même nombre d'atomes.

Les résultats présentés dans le tableau 3.2 démontrent les principales imperfections des potentiels de paires mentionnées dans le paragraphe 3.1. Le potentiel de Mie ne reproduit exactement que la valeur du paramètre de maille. Il donne la valeur de l'énergie de cohésion avec une approximation correcte. Les autres propriétés considérées, prédites par ce potentiel, sont incorrectes : les trois constantes élastiques prennent la même valeur, ainsi la pression de Cauchy est nulle ; l'énergie de formation d'une lacune est trop faible par rapport à la valeur expérimentale ; les énergies de la surface (100) et du joint de flexion de 32° se montrent largement inférieure aux valeurs provenant des expériences et le rapport de l'énergie du joint de 32° autour de [100] et de l'énergie de la surface (100) s'écarte de 20% de la valeur expérimentale.

Le potentiel de Finnis-Sinclair prévoit la majorité des propriétés analysées avec une précision satisfaisante. Le paramètre de la maille et l'énergie de cohésion sont reproduits exactement. Bien que les trois constantes élastiques calculées soient inférieures aux valeurs expérimentales, leurs rapports sont tout à fait conformes aux rapports expérimentaux. L'énergie de formation d'une lacune est légèrement trop faible. La même tendance est observée pour l'énergie de la surface (100). On peut considérer que c'est une des raisons pour lesquelles le rapport des énergies du joint de 32° et de la surface (100) est considérablement différent (33%) du rapport mesuré expérimentalement.

De même façon que le potentiel Finnis-Sinclair, notre potentiel EAM reproduit sans faute le paramètre de maille et l'énergie de cohésion. En plus, l'énergie de formation d'une lacune donnée par ce potentiel est comprise dans le marge d'incertitude expérimentale de cette grandeur. Par rapport au potentiel de Finnis - Sinclair, nous avons réussi à améliorer la restitution des constantes C_{12} et C_{44} et à ainsi prédire correctement la pression de Cauchy. La constante C_{11} reste toujours trop faible.

L'étude théorique de la variation de l'énergie potentielle par atome dans le réseau de molybdène comprimé ou dilaté, avec les trois constantes élastiques et l'énergie de cohésion à l'équilibre conformes aux valeurs expérimentales, a été menée par Rose et coll. [81] et présentée comme remarque dans le paragraphe 3.1.2.1. Nous comparons leurs résultats avec ce que nous avons obtenus au cours de simulations en utilisant d'une part le potentiel Finnis-Sinclair et d'autre part notre potentiel EAM (figure 3.7). On constate le bon accord des trois courbes pour les paramètres de maille proches de l'équilibre. Dans le domaine de compression (augmentation de densité du gaz électronique), le potentiel Finnis - Sinclair donne des valeurs de l'énergie de cohésion beaucoup trop faibles par rapport aux prévisions

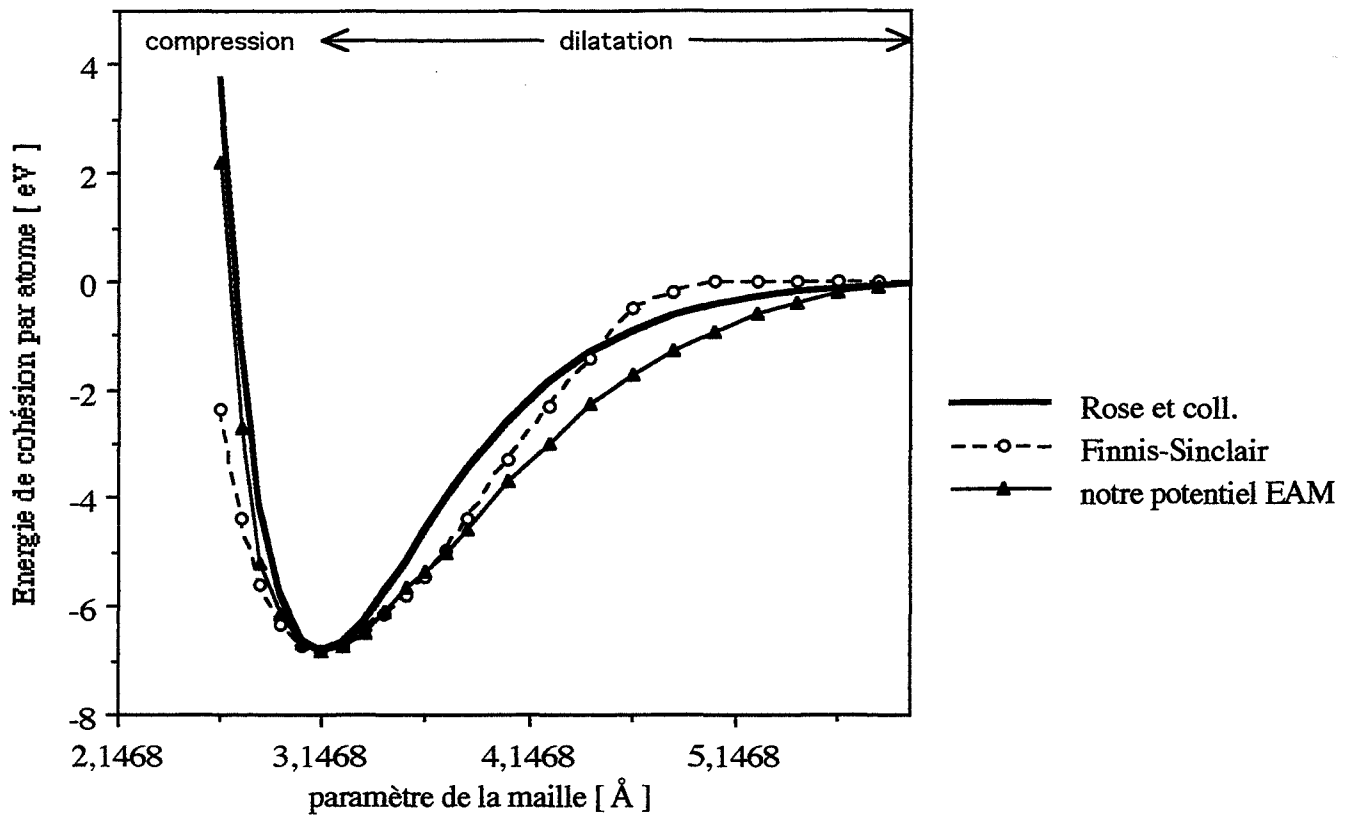


Figure 3.7 Variation de l'énergie de cohésion par atome dans le réseau de molybdène comprimé ou dilaté dans le cas :
- du potentiel Finnis-Sinclair
- du notre potentiel EAM
- des calculs de Rose et coll. [81].

de Rose. La forme choisie pour la fonction de densité $f(n_i)$ (équation (3.6)) est à l'origine de cet écart. La pente de la courbe représentant E_N (§ 3.1.2.2), toujours négative, indique que même pour de très fortes densités, il y a une attraction entre le gaz et l'atome introduit. La répulsion électrostatique E_p n'est pas suffisante pour contrecarrer cette attraction, ni pour permettre l'augmentation de l'énergie de cohésion. Sur la base de ces résultats, nous voyons l'importance de considérer les interactions répulsives entre le gaz électronique de forte densité et l'atome immergé, ce qui provoque l'existence d'un minimum sur la courbe d'immersion (figure 3.5). Il est utile de faire cette remarque car beaucoup d'auteurs négligent cette exigence. Dans le domaine des dilatations relativement faibles du paramètre de la maille (diminution de densité par rapport à la densité d'équilibre), nous observons que l'énergie de cohésion calculée à partir du potentiel de Finnis - Sinclair et du nôtre est plus faible que celle prédite par le calcul de Rose et coll. [81]. Cette différence provient probablement du fait que les pentes des deux fonctions d'immersion correspondantes, pour les faibles densités, ne sont pas assez abruptes pour reproduire exactement la constante C_{11} .

L'énergie de la surface (100) calculée en utilisant notre potentiel EAM est très proche de celle donnée par Tyson [91], compte tenu de l'incertitude des mesures expérimentales et de l'extrapolation des valeurs à 0 K. Pour la surface libre (100), la valeur de la contrainte est légèrement supérieure à la valeur de l'énergie, ce qui est en accord avec les simulations avec le potentiel de Finnis-Sinclair relatif à autres métaux [90].

D'autre part, nous constatons que la relaxation de la surface libre (100) est non-conforme aux résultats expérimentaux. Les mesures effectuées sur le molybdène montrent une diminution, de l'ordre de 9,5%, de la distance entre les deux premières couches atomiques parallèles à la surface (100) [92]. Après la relaxation de la surface (100) avec notre potentiel, la distance entre les deux premières couches augmente de 3%. Cette imperfection de notre potentiel résulte du fait que la pente de la fonction d'immersion F , pour les densités de l'ordre de 0,6 fois la densité d'équilibre, n'est pas assez raide. La fonction mathématique choisie pour décrire la variation de l'énergie d'immersion, si on veut obtenir une valeur convenable de l'énergie de la surface, ne permet pas un meilleur ajustement de la courbe $F(\rho)$ dans ce domaine de densités. Dans la perspective de l'utilisation de notre potentiel pour la simulation des structures des joints de grains purs ou contenant des atomes étrangers, les défauts mentionnés ci-dessus ne sont pas gênants. En effet, la densité électronique pour les atomes constituant les joints de grains est de l'ordre de 0,8-0,9 fois la densité d'équilibre. En présence d'atomes étrangers (carbone ou oxygène), leur densité augmente jusqu'à 1,3. Dans ce domaine d'application, notre potentiel est correct, comme le montre le parfait accord entre le rapport des énergies du joint de flexion de 32° et de la surface (100) et le même rapport déterminé expérimentalement.

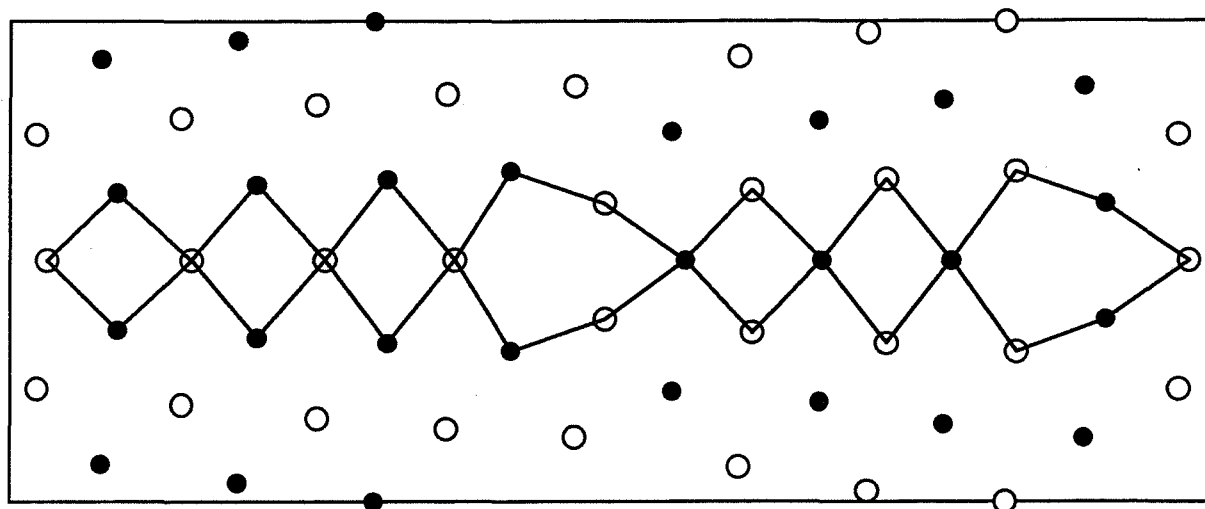


Figure 3.8 Joint de désorientation 14°.

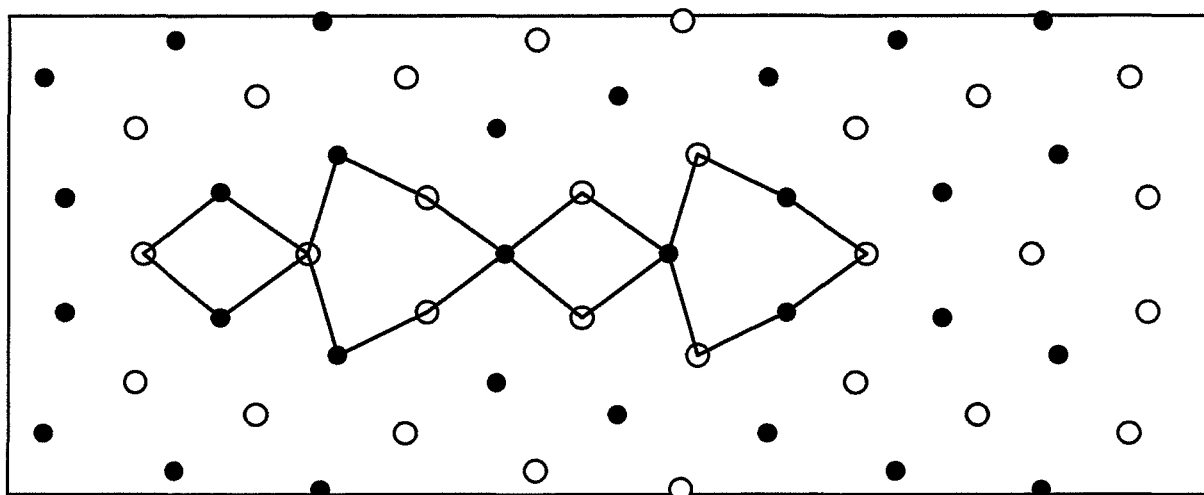


Figure 3.9 Joint de désorientation 23°.

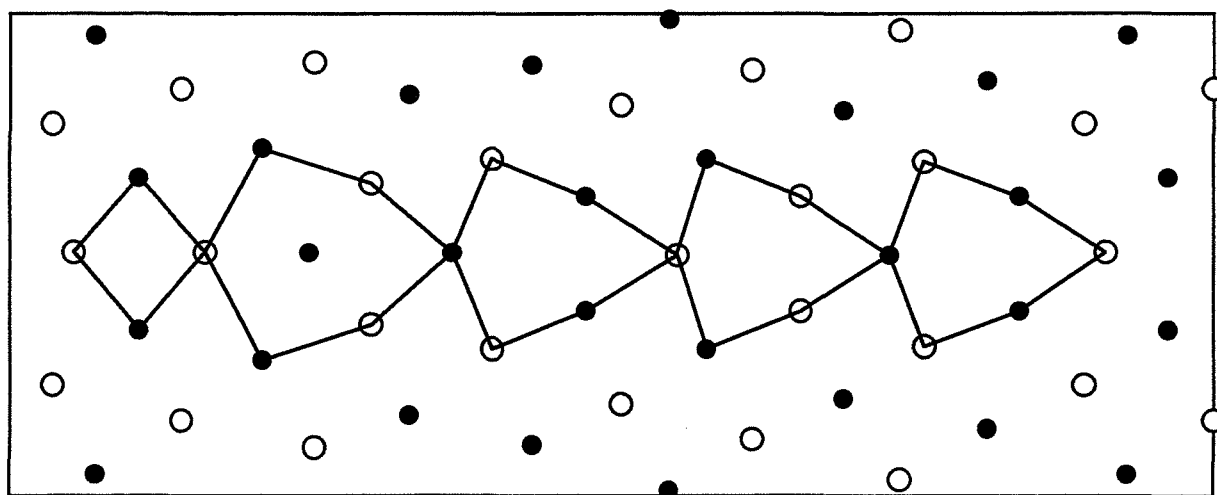


Figure 3.10 Joint de désorientation 32°, structure I.

3.3 STRUCTURE ET ENTHALPIE DE FORMATION DES JOINTS DE GRAINS DE FLEXION AUTOUR DE L'AXE [100]

La structure de départ est établie à l'aide d'une méthode géométrique se fondant sur le modèle du réseau des sites de coïncidence (CSL) et son extension, appelée "le réseau zéro" [93]. Les déterminations des structures des joints de grains de molybdène ont été réalisées par simulations statiques. Parmi les méthodes énergétiques, la plus commode pour les calculs sur ordinateur de moyenne puissance, est la méthode statique. Elle consiste à trouver les positions des atomes, pour lesquelles l'énergie et les forces interatomiques sont minimales. La méthode statique ne prend pas en compte les termes entropiques de l'énergie d'interaction : les structures d'équilibre déterminées correspondent à 0 K. Pour la simulation des structures, nous nous sommes servis d'un programme initialement créé par Hasson [94, 95], puis légèrement modifié ou adapté par nos prédécesseurs [23, 96] et, finalement par nous-même.

L'application du potentiel issu de la méthode de l'atome immergé à la place d'un potentiel de paires nécessite une augmentation significative du nombre d'atomes à considérer, puisqu'un tel potentiel prend en compte des interactions à longue distance. Ainsi on peut espérer qu'il reproduit plus fidèlement le champ des contraintes autour d'un défaut. Avec les moyens de calcul dont nous disposions, nous pouvions traiter 3000 atomes au maximum. Nous n'avons donc pas pu simuler les joints de flexion autour de l'axe [100] de désorientations inférieures à 14° , de période supérieure à 26 Å, pour lesquelles la taille de chaque grain, limitée à 20 Å, n'est pas suffisante pour relaxer les contraintes.

3.3.1 STRUCTURES ATOMIQUES

Afin de montrer les principales caractéristiques des structures des joints symétriques de flexion autour de l'axe [100], nous avons choisi les joints de désorientations suivants : 14° , 23° , 32° , 37° , 46° , 53° , 74° . Les structures des joints caractérisées par l'enthalpie de formation minimale, obtenues à l'aide de notre potentiel EAM, sont présentées sur les figures 3.8 à 3.14. En raison de la double périodicité des joints symétriques de flexion, les schémas ne contiennent qu'une période : le long de l'axe de flexion (perpendiculaire au plan de l'image) et le long de la direction perpendiculaire à l'axe, incluse dans le plan du joint. Dans le plan des images, les cercles vides ou remplis représentent les atomes provenant de deux plans atomiques, constituant la période le long de l'axe de flexion.

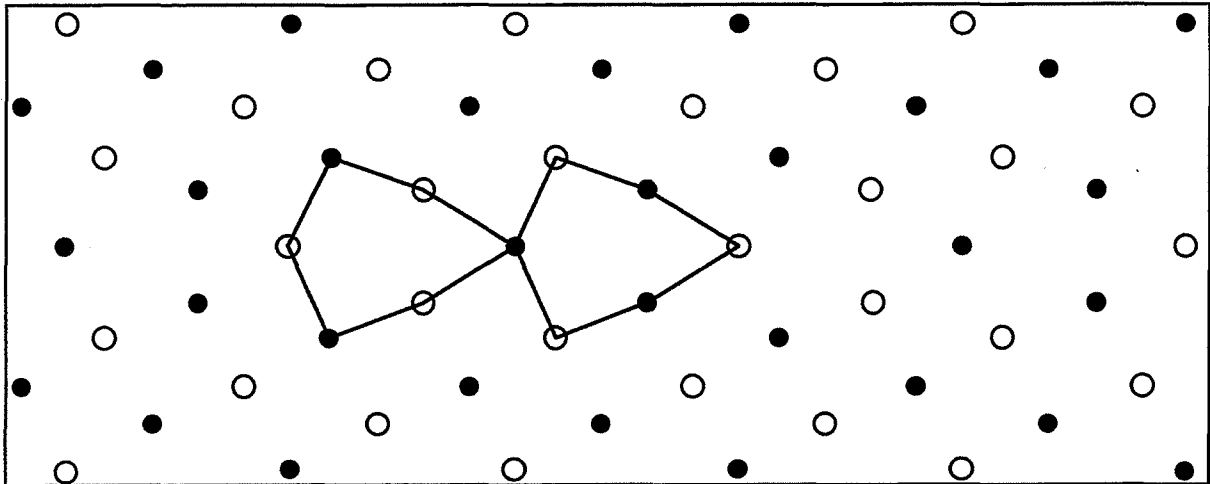


Figure 3.11 Joint de désorientation 37°, structure I.

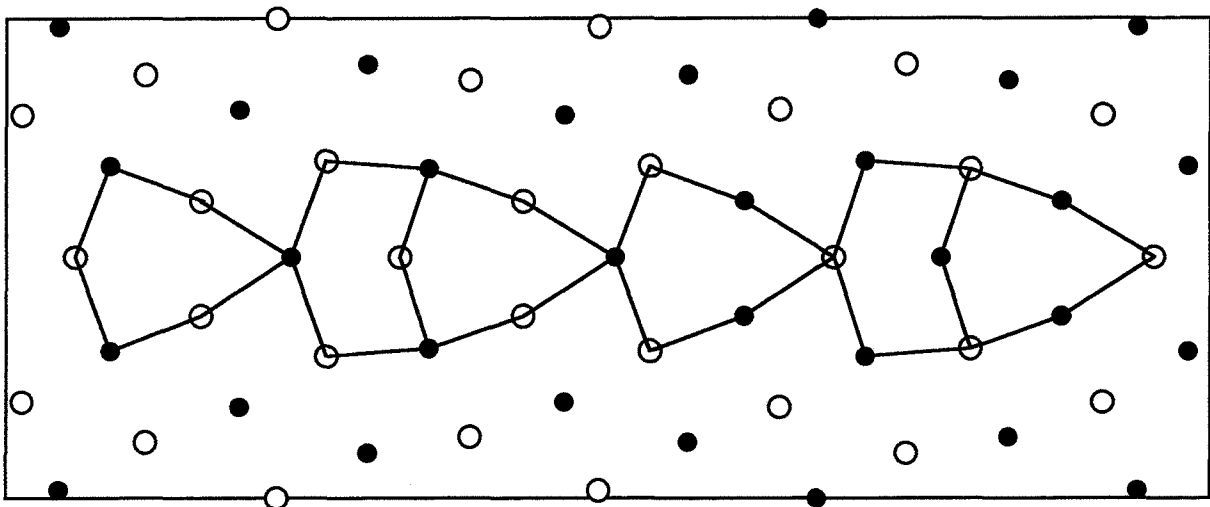


Figure 3.12 Joint de désorientation 46°.

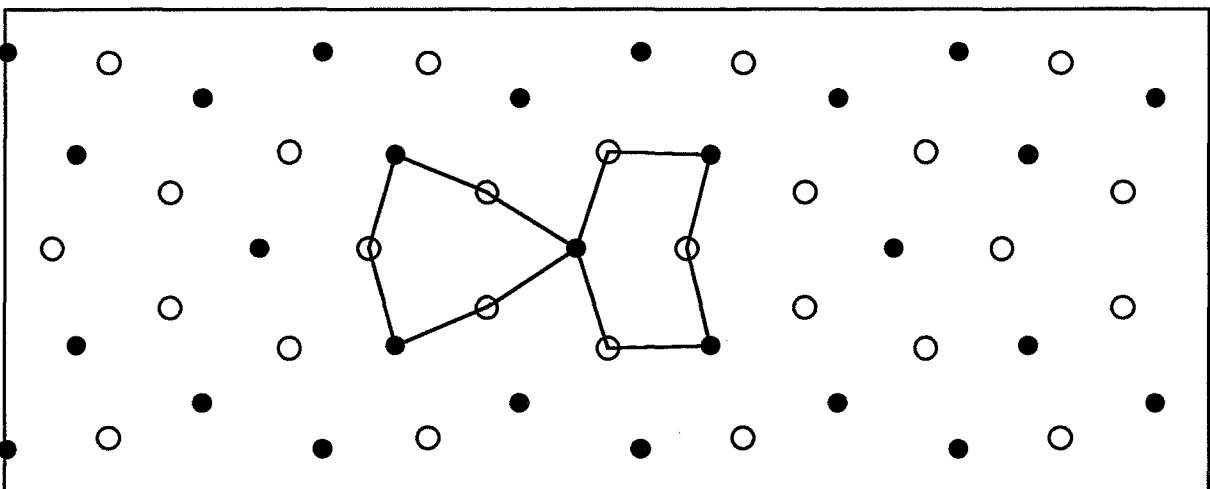


Figure 3.13 Joint de désorientation 53°.

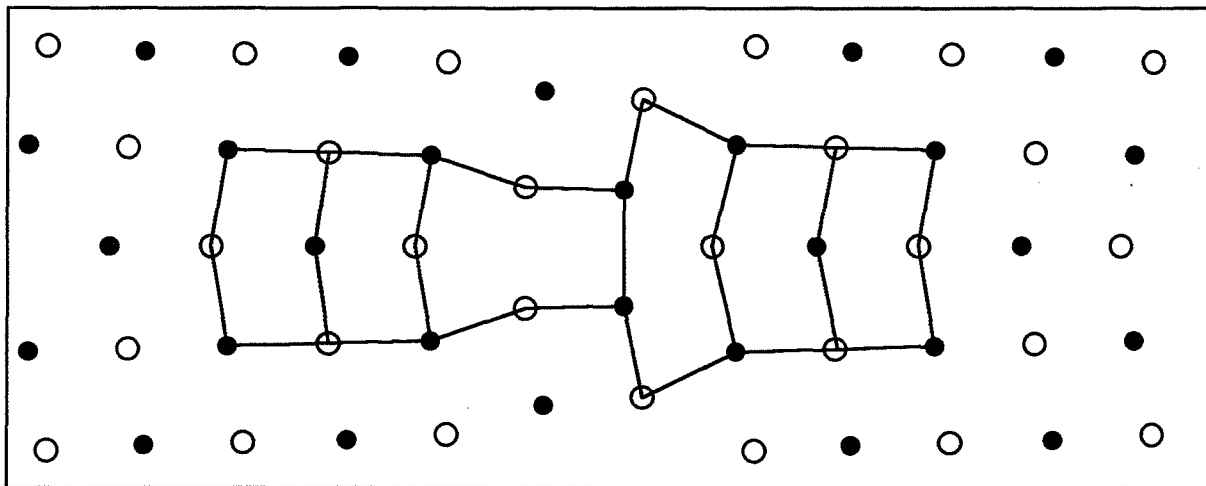


Figure 3.14 Joint de désorientation 74°, structure I.

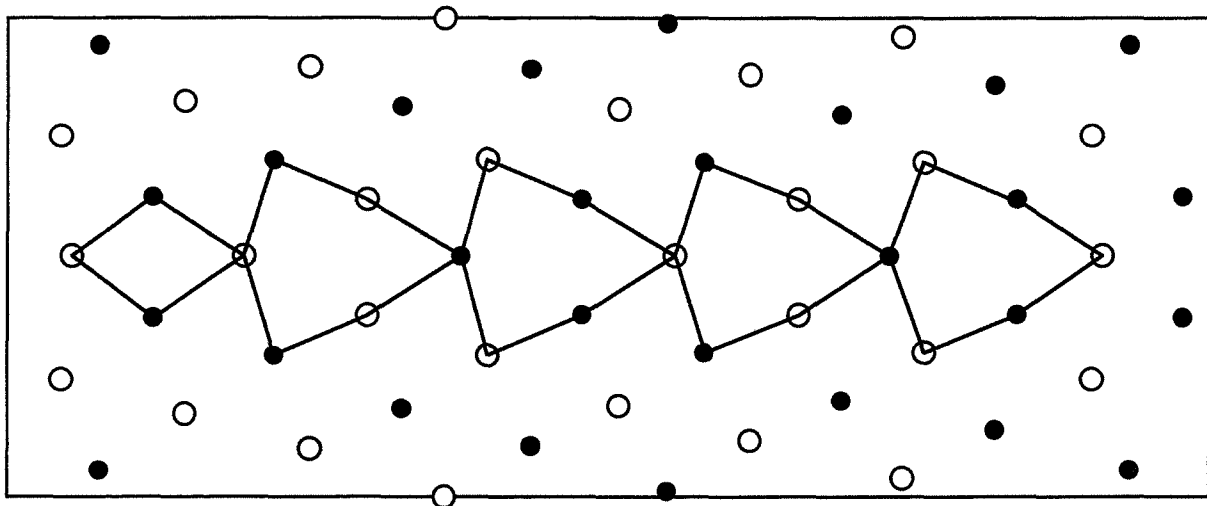


Figure 3.15 Joint de désorientation 32°, structure II.

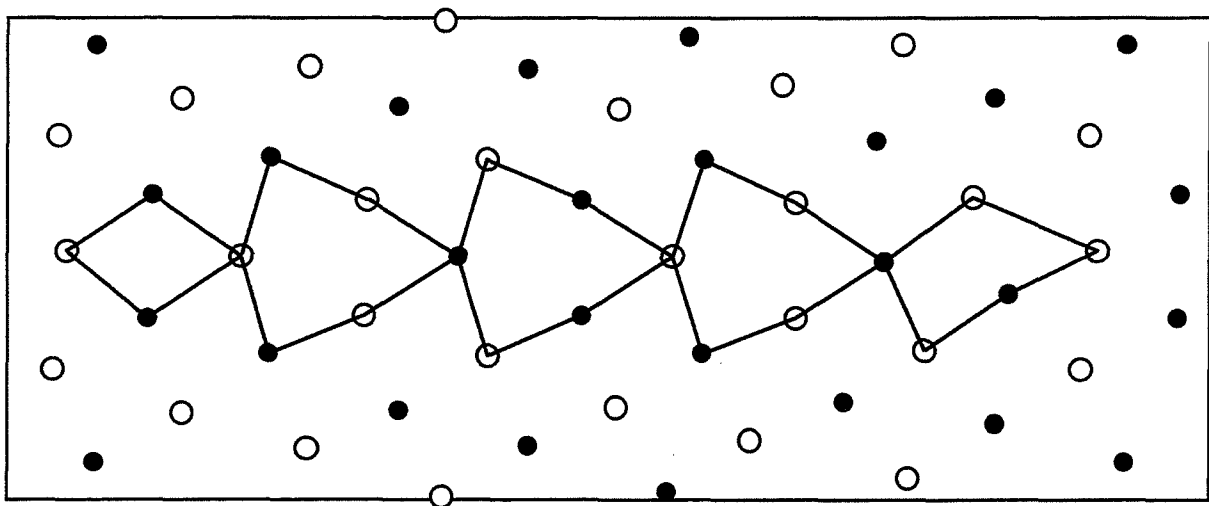


Figure 3.16 Joint de désorientation 32°, structure III.

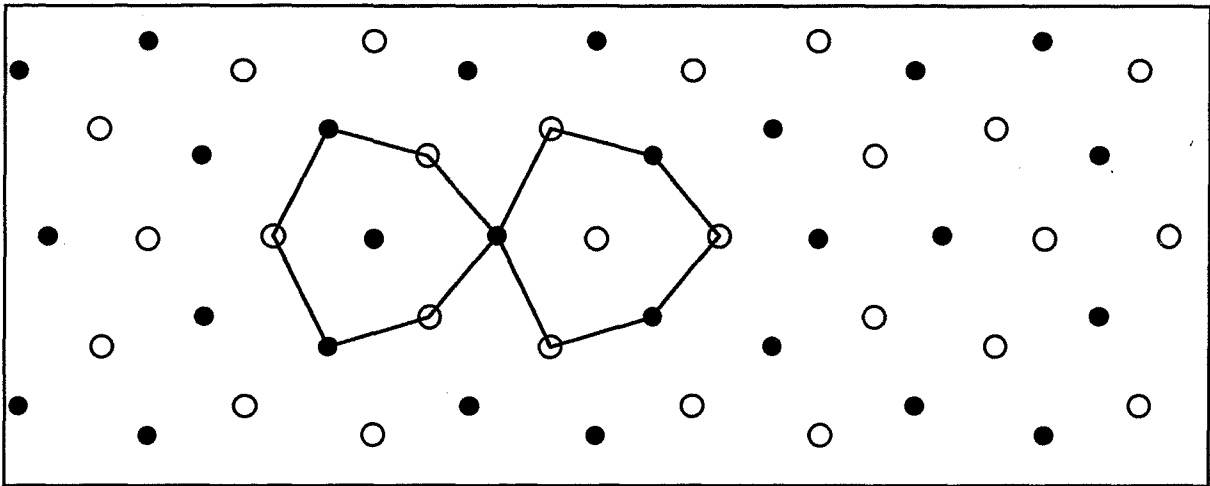


Figure 3.17 Joint de désorientation 37°, structure II.

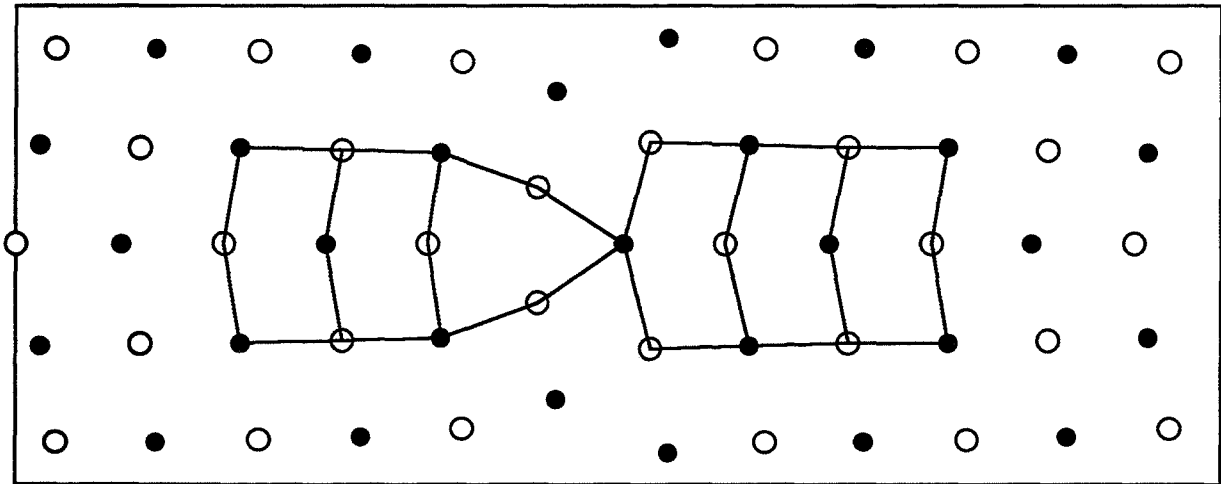


Figure 3.18 Joint de désorientation 74°, structure II.

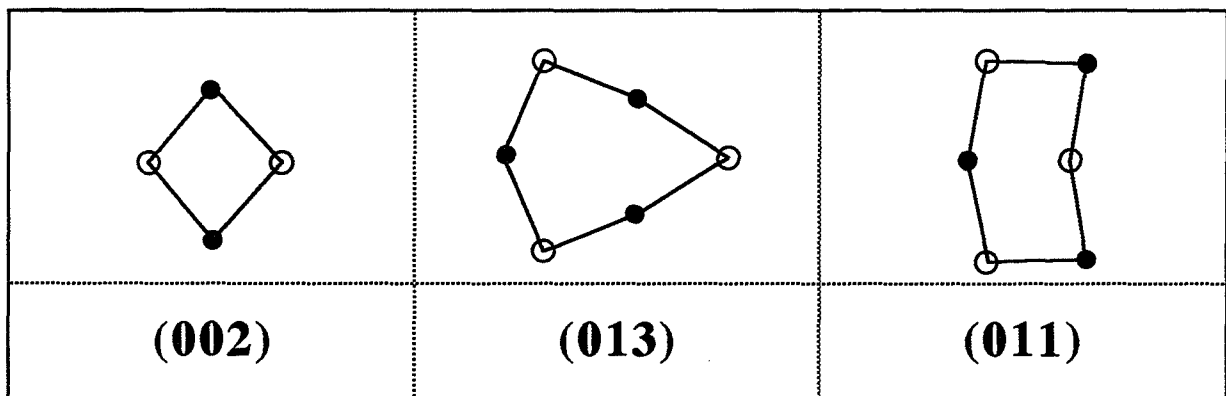


Figure 3.19 Motifs structuraux de base constituant les joints de grains de flexion autour de l'axe [100] dans le molybdène.

Les structures des joints de désorientations 14° , 16° , 23° , 28° , 46° , 53° et 67° prédites par les simulations à l'aide de notre potentiel EAM sont très proches de celles données par le potentiel Finnis-Sinclair et un potentiel de Mie [23].

Le potentiel de Mie pour les désorientations 32° et 37° et le potentiel de Finnis-Sinclair pour le joint désorienté de 32° donnent aussi d'autres structures d'enthalpies de formation très proches de celles présentées sur les figures 3.10 et 3.11. Pour le joint désorienté de 74° , les simulations faites avec le potentiel de Mie conduisent à une structure d'équilibre différente de celle de la figure 3.14. Toutes ces variantes sont données par les figures 3.15 à 3.18.

Pour tous les potentiels utilisés, les structures des joints peuvent être représentées comme les mélanges d'un petit nombre de motifs (figure 3.19) :

- (002) et (013) pour les désorientations inférieures à 37°
- (013) pour la désorientation 37°
- (013) et (011) pour les désorientations supérieures à 37°

Les motifs que nous avons appelés "de base" (figure 3.19) sont ceux qui apparaissent les plus souvent dans la représentation des structures des joints de grains de flexion autour de l'axe [100]. D'un joint à l'autre et même le long de la période d'un joint donné, les motifs structuraux sont plus ou moins dilatés ou comprimés dans les directions perpendiculaires à l'axe de flexion du joint : on peut comparer d'une part les motifs (013) des joints de désorientations 14° et 22° (figures 3.8 et 3.9), et d'autre part les motifs (002) le long du joint de désorientation 14° (figure 3.8). Les trois potentiels utilisés conduisent à admettre l'existence de variantes des motifs de base avec des atomes en plus ou en moins.

Le potentiel de Mie prévoit une multiplicité des structures des joints de 32° , 37° et 74° c'est-à-dire plusieurs structures des ces joints se caractérisant par des enthalpies de formation voisines [23, 94]. Les potentiels à n corps appliqués, celui de Finnis - Sinclair et surtout le nôtre, n'admettent pas l'existence de plusieurs structures équivalentes du même joint (sauf le potentiel Finnis - Sinclair qui, pour le joint de 32° attribue la même enthalpie de formation à deux structures différentes).

3.3.2 ENTHALPIES DE FORMATION DES JOINTS EN FONCTION DE LA DÉSORIENTATION

Pour toutes les structures des joints présentées sur les figures 3.8 à 3.18, nous avons rassemblé les valeurs de leur enthalpie de formation par unité de surface dans le tableau 3.3. Les résultats obtenus avec le potentiel de Mie ont été tirés du travail de Nowicki [23]. Pour avoir une vue globale de la manière dont l'enthalpie de formation des joints dépend de leur désorientation, nous récapitulons les résultats du tableau 3.3 sur la figure 3.20.

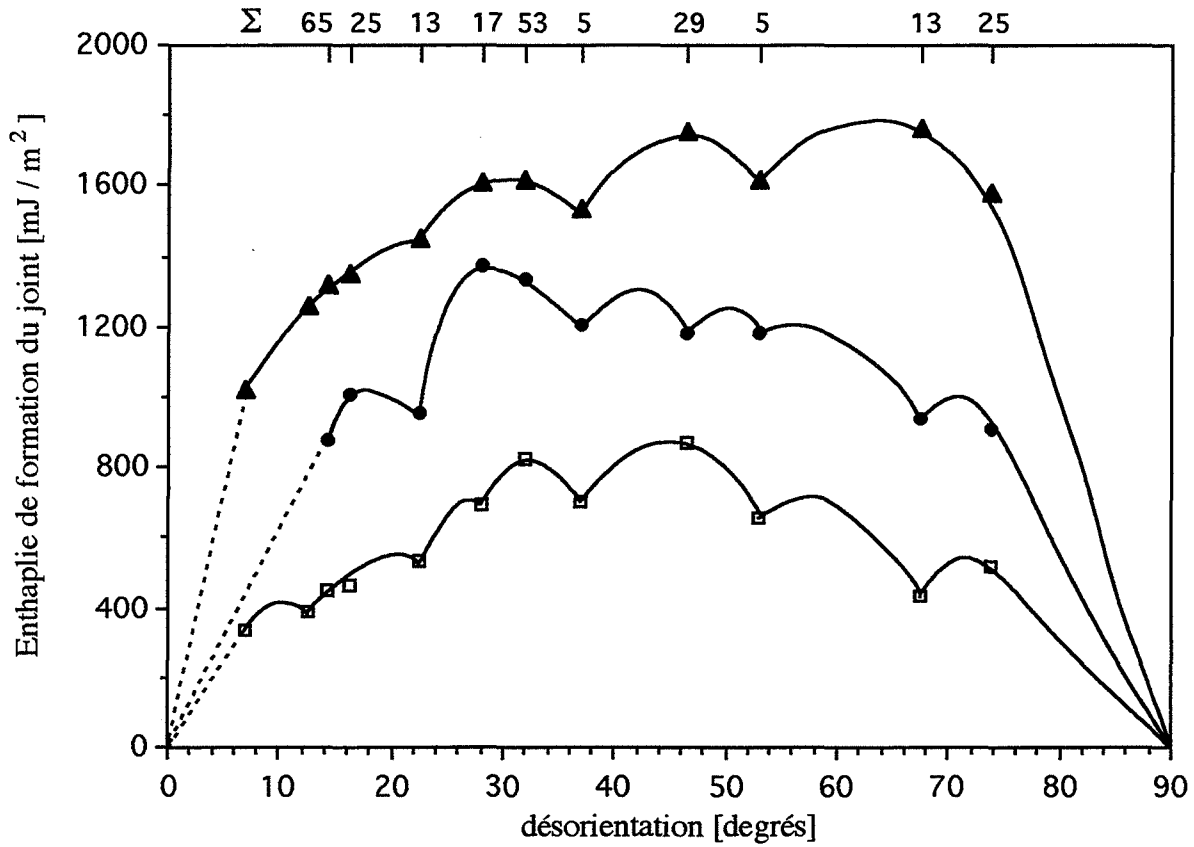


Figure 3.20 Enthalpie de formation des joints de flexion autour de l'axe [100] dans le molybdène en fonction de la désorientation, pour trois potentiels :

- ▲ Finnis - Sinclair
- EAM
- Mie

Les trois courbes, correspondant aux trois potentiels pris en compte ont la même allure générale, mais se différencient par le niveau des enthalpies. Les résultats obtenus à l'aide du potentiel EAM se placent entre ceux calculés avec le potentiel de Mie et ceux calculés avec le potentiel de Finnis - Sinclair (voir aussi [97]).

Pour les joints de haute coïncidence $\Sigma 5$ (37° et 53°) et $\Sigma 13$ (23°), on observe bien sur les trois courbes des minima relatifs de l'enthalpie de formation. Les potentiels à n corps ne donnent pas de minimum pour le joint de 28° ($\Sigma 9$), lequel apparaît pourtant avec le potentiel de Mie. Sur la courbe de l'enthalpie obtenue à l'aide de potentiel EAM, il y a un minimum relatif supplémentaire pour le joint de 46° ($\Sigma 29$), ce qui ne se produit pas pour les autres potentiels.

L'analyse des traits caractéristiques des structures des joints de grains obtenues à l'aide de différents potentiels montre que les structures d'équilibre sont très peu sensibles au potentiel appliqué. La comparaison des structures simulées avec la structure réelle observée au microscope électronique à haute résolution permettrait de valider ou non tel ou tel potentiel sous deux conditions : la désorientation du joint observé doit être très proche de celle du joint simulé et les positions atomiques doivent être déterminées expérimentalement avec grande précision (de l'ordre de quelques dixièmes de Å).

D'un autre côté, nous avons constaté que le niveau d'énergie des joints de grains dépend d'une façon très significative du potentiel interatomique appliqué. Le très bon accord avec les valeurs expérimentales, d'une part de l'énergie de la surface (100) et de l'autre part du rapport entre l'énergie du joint de désorientation de 32° et l'énergie de la surface (100) prédites par notre potentiel EAM, nous permet d'estimer que ce potentiel est convenable.

| Désorientation [degrés] | Σ | Plan du joint | Variante de la structure | Figure | Energies [mJ/m ²] calculées selon différents potentiels | | |
|----------------------------|----------|------------------|-----------------------------|--------|--|-----------------|-------------|
| | | | | | Mie | Finnis-Sinclair | EAM |
| 7 | 257 | 0 1 16 | | | 339 | 1021 | |
| 13 | 41 | 0 1 9 | | | 388 | 1257 | |
| 14 | 65 | 0 1 8 | | 3.8 | 449 | 1324 | 880 |
| 16 | 25 | 0 1 7 | | | 466 | 1348 | 1010 |
| 23 | 13 | 0 1 5 | | 3.9 | 533 | 1447 | 953 |
| 28 | 17 | 0 1 4 | | | 695 | 1608 | 1371 |
| 32 | 53 | 0 2 7 | I | 3.10 | 823 | 1616 | 1334 |
| 32 | 53 | | II | 3.15 | 823 | 1677 | 1478 |
| 32 | 53 | | III | 3.16 | 823 | 1620 | 1579 |
| 37 | 5 | 0 1 3 | I | 3.11 | 700 | 1531 | 1206 |
| 37 | 5 | | II | 3.17 | 705 | 1785 | 1795 |
| 46 | 29 | 0 3 7 | | 3.12 | 871 | 1752 | 1184 |
| 53 | 5 | 0 1 2 | | 3.13 | 660 | 1616 | 1185 |
| 67 | 13 | 0 2 3 | | | 432 | 1760 | 937 |
| 74 | 25 | 0 3 4 | I | 3.14 | 550 | 1579 | 911 |
| 74 | 25 | | II | 3.18 | 518 | 1693 | 946 |

Tableau 3.3. Enthalpies de formation des joints de grains de flexion autour de l'axe [100] dans le molybdène, calculées à l'aide des potentiels : Mie [23], Finnis-Sinclair et le nôtre EAM.

CHAPITRE 4

SIMULATION DE LA SEGREGATION DU CARBONE ET DE L'OXYGENE

au joint de flexion de 37° autour de l'axe [100]

Le but général des simulations est de prévoir le comportement de matériaux. La comparaison des résultats de simulations avec l'expérience permet de vérifier les hypothèses et les modèles utilisés et comprendre l'origine ou le mécanisme de ce comportement. Dans le cas de notre étude de la ségrégation du carbone, l'objectif des simulations est de prévoir le niveau de cette ségrégation et son influence sur la structure atomique de joints de grains. Ces résultats peuvent être confrontés, d'une part avec les mesures expérimentales du taux de cette ségrégation (chapitre 1) et d'autre part, avec les observations des structures atomiques des joints au microscope électronique à haute résolution (chapitre 5). La simulation de la ségrégation de l'oxygène a pour but de comparer les comportements de l'oxygène et du carbone en état de ségrégation aux joints de grains du molybdène : on se souvient en effet que ces éléments sont réputés avoir des influences opposées sur la cohésion des joints de grains du molybdène (introduction).

Dans le temps qui nous était imparti, nous ne pouvions guère envisager l'étude complète de la ségrégation dans plusieurs joints de grains. Notre choix s'est porté sur le joint de flexion de 37° autour de l'axe [100]. Compte tenu du nombre maximal d'atomes qui peut être pris en compte (§ 3.3), la courte période de ce joint (10 Å) permet de relaxer convenablement les contraintes provoquées par la présence des atomes étrangers, assez loin (~ 40 Å) du joint de grains. La structure du joint de 37° est composée d'un seul type de motif : (013). Une étude précédente faite au laboratoire [23, 25, 98] a indiqué l'intérieur de ce motif (de type interstitiel) comme le site le plus favorable pour la ségrégation de l'oxygène. Il nous semblait utile de vérifier ce résultat et s'il était de même dans le cas de la ségrégation du carbone. L'existence d'un seul type de motif facilite par ailleurs l'étude très longue de toutes configurations des atomes étrangers au joint. Le choix de ce joint, nous a été dicté également par le fait que nous avons réussi à fabriquer des bicristaux de cette désorientation de très bonne qualité, ce qui a permis d'effectuer de nombreuses mesures de ségrégation et donnait l'espoir d'observer dans de bonnes conditions la structure intergranulaire au microscope électronique à haute résolution. En contrepartie, les résultats de nos simulations ne permettront pas de discuter de la ségrégation du carbone et de l'oxygène dans l'ensemble des joints de flexion d'axe [100] : pour cela, il faudrait évidemment simuler la présence de ces éléments (étrangers) dans les motifs structuraux autres que (013) (figure 3.19).

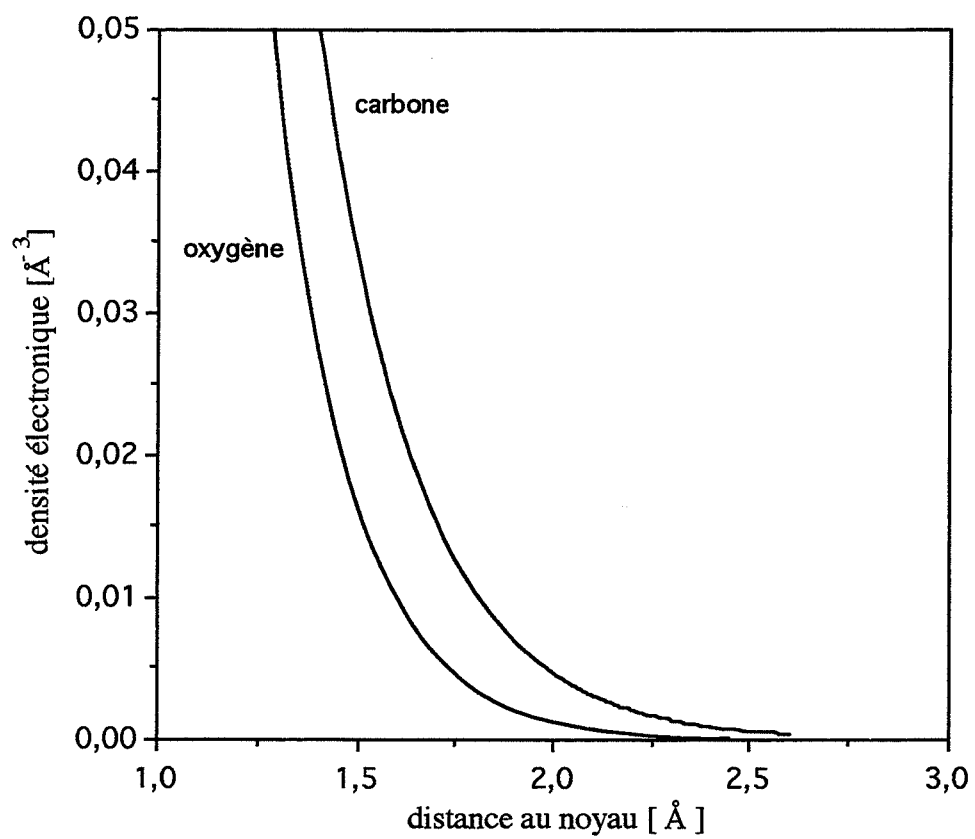


Figure 4.1 Fonctions de densité électronique pour l'oxygène et le carbone d'après [89].

4.1 POTENTIELS INTERATOMIQUES CONCERNANT LES ATOMES SÉGRÉGEANTS

Utiliser le potentiel Finnis-Sinclair pour le molybdène et vouloir étendre la même méthode de paramétrage aux atomes étrangers n'est pas possible :

- La forme analytique de la fonction d'immersion utilisée par Finnis et Sinclair ne concerne que les métaux de transition ; il est exclu de l'appliquer aux éléments légers, comme C, O ...

- La fonction $n(r)$, apparaissant dans l'équation (3.6), était déterminée de façon arbitraire. Pour un élément pur, les valeurs absolues de cette fonction n'ont pas d'importance, il n'y a que la forme analytique de la fonction qui joue un rôle. Par contre, dans un système à deux types d'atomes, les fonctions $n(r)$ devraient donner les changements exacts de densité, provoqués par la présence de ce deuxième type d'atomes ; or nous ne disposons d'aucune indication pour déterminer les fonction $n(r)$ concernant l'oxygène et le carbone. Dans la méthode de l'atome immergé, la fonction $\rho(r)$ correspondant à la fonction $n(r)$ de Finnis-Sinclair a, au contraire, une signification claire : elle reproduit la densité électronique autour d'un atome, ce qui permet de garder le même état de référence pour tous les éléments.

4.1.1 Méthode de construction de potentiels de type EAM pour les atomes étrangers

La construction d'un potentiel à n corps, se fondant sur la méthode de l'atome immergé, consiste à déterminer aussi bien pour l'oxygène que pour le carbone :

- la densité électronique autour d'un atome,
- la fonction d'immersion d'un atome dans un gaz électronique,
- les interactions répulsives entre deux atomes étrangers de même nature,
- les interactions répulsives entre un atome étranger et un atome de molybdène.

Pour les configurations électroniques de l'oxygène ($1s^2 2s^2 2p^4$) et du carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$), il n'y a pas d'échange d'électrons entre les orbitales externes s et p . La densité électronique autour de ces atomes à l'état libre peut être déterminée, de façon unique d'après la théorie de Hartree - Fock, base des calculs de Clementi et Roetti [89]. Les deux fonctions de densité sont présentées sur la figure 4.1. Nous avons supposé que la densité électronique provenant d'un atome ne change pas quand il est à l'état libre ou introduit dans un réseau atomique.

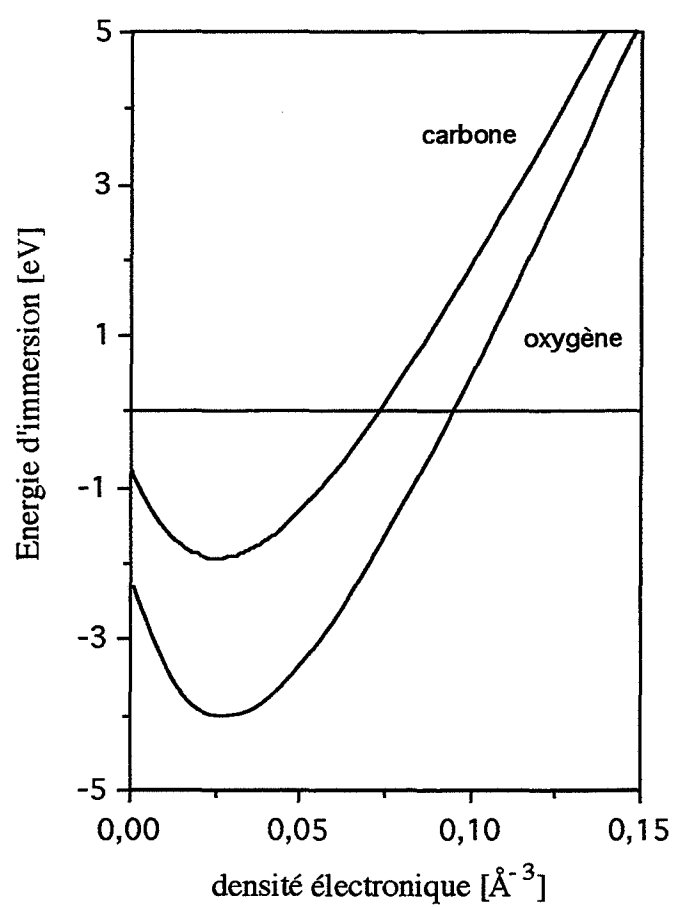


Figure 4.2 Fonctions d'immersion dans le gaz électronique uniforme pour l'oxygène et le carbone [67].

Les courbes d'immersion pour l'oxygène et le carbone, figure 4.2, ont été déterminées par Puska et coll. [67]. Comme ces fonctions sont universelles, il est possible de les utiliser directement pour déterminer les interactions attractives entre les atomes étrangers et le gaz électronique, provenant aussi bien des atomes de molybdène que des atomes étrangers.

Les interactions entre les noyaux sont décrites par la répulsion électrostatique. Grâce au paramétrage choisi au départ (équation (3.10)), la répulsion entre deux atomes de natures différentes dépend de leurs charges effectives et de la distance qui les sépare. Ainsi, pour la description de la répulsion d'une part entre deux atomes étrangers, et d'autre part, entre un atome de la matrice et un atome étranger, la détermination des fonctions de charge effective de l'atome d'oxygène et de carbone est suffisante.

4.1.2 Forme analytique représentant les potentiels et ajustement des paramètres

Pour des raisons pratiques, nous avons gardé les mêmes formes analytiques des fonctions décrivant la densité (équation (3.7)), l'énergie d'immersion (équation (3.8)) et la répulsion électrostatique (équation (3.10)). Ainsi dans l'expression de la répulsion, il n'y a que deux paramètres à déterminer : α et Z_0 (la charge effective à la distance de premier voisin). Pour l'oxygène et le carbone, ces deux paramètres ont été ajustés à partir de l'enthalpie de mélange et de l'énergie de migration de l'élément dans le réseau du molybdène.

L'enthalpie de mélange h_0 est calculée sur la base de la limite de solubilité C_v^s des atomes étrangers dans le réseau parfait du molybdène:

$$C_v^s = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{h_0}{kT}\right]} \quad (4.1)$$

La solubilité de l'oxygène dans le molybdène est faible, même à très haute température. Elle s'élève à 1,1 ppm at. à 2200 K [23] (ou 14 ppm at. à 2623 K [41]), ce qui donne une enthalpie de mélange égale à 2,5 eV. La solubilité du carbone est plus importante. Si on admet que la limite de solubilité du carbone à 1900 K est égale à 880 ppm at. [36], l'enthalpie de mélange du carbone s'élève à 1,2 eV. Pour une solution solide saturée en carbone à 1900 K, la distance moyenne entre les atomes dissous, constituant un réseau cubique, s'élève à 26 Å. Par conséquent, on peut négliger les interactions entre les atomes dissous, lorsqu'on ajuste les paramètres des potentiels les concernant.

| | densité | | | |
|----------------|----------------------------|---------|--------------------|---------------------------------------|
| | $\rho_o [\text{\AA}^{-3}]$ | β | $r_o [\text{\AA}]$ | distance de troncature $[\text{\AA}]$ |
| oxygène | 0,00427685 | 9,069 | 1,7291 | 2,9 |
| carbone | 0,00025342 | 11,2 | 2,725209 | 3,2 |

| | fonction d'immersion | | | |
|----------------|----------------------|------------------------|--------|------------------------|
| | a [eV] | b [eV·Å ³] | c [eV] | d [eV·Å ³] |
| oxygène | -9,2317 | 95,983 | 7,182 | -38,421 |
| carbone | - 6,6416 | 83,246064 | 5,88 | -32,008555 |

| | répulsion O - O ou C - C | | | |
|----------------|---|----------|--------------------|---------------------------------------|
| | $Z_o [\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1}]$ | α | $r_o [\text{\AA}]$ | distance de troncature $[\text{\AA}]$ |
| oxygène | 0,84 | 0,001 | 2,0 | 2,5 |
| carbone | 2,08 | 1,6 | 1,415 | 2,5 |

Tableau 4.1. Paramètres des potentiels interatomiques issus de la méthode de l'atome immergé, pour l'oxygène et pour le carbone.

| Sites | | carbone | oxygène |
|--------------|---------------------|----------------|----------------|
| substitution | | 2 eV | 2,7 eV |
| insertion | tétraédrique | 1,2 eV | 2,5 eV |
| | octaédrique | 1,23 eV | 3,2 eV |

Tableau 4.2 Enthalpies de mélange du carbone et de l'oxygène dans les différents sites du réseau de molybdène.

Les énergies de migration des atomes étrangers ont été extraites des données expérimentales relatives aux coefficients de diffusion dans le molybdène. Pour l'oxygène et pour le carbone, elles atteignent respectivement 1,34 [41] et 1,75 eV [36] par atome.

Pour les ajustements des paramètres, nous nous sommes fondés sur la conviction courante que l'oxygène et le carbone sont des impuretés interstitielles du molybdène à cause des grandes différences de taille des atomes du solvant et du soluté. Dans le réseau cubique centré du molybdène, il y a deux types de sites interstitiels à prendre en compte : tétraédriques et octaédriques. Les simulations de la dissolution d'un atome étranger (carbone ou oxygène), successivement dans l'un ou l'autre de ces sites ont indiqué celui de type tétraédrique comme le plus favorable énergétiquement. Pour cette raison, l'ajustement des paramètres des potentiels s'est appuyé sur l'enthalpie de mélange de l'oxygène ou du carbone, dans un site tétraédrique. Les résultats de ces ajustements sont rassemblés dans le tableau 4.1.

Les potentiels ainsi déterminés ont été appliqués pour simuler la dissolution des atomes étrangers dans tous les types de sites du réseau parfait (tableau 4.2). Pour le carbone, on peut supposer que les sites tétraédriques et octaédriques pourront être occupés avec la même probabilité ; par contre la valeur, relativement élevée, de l'enthalpie de mélange pour les sites substitutionnels y rend la dissolution improbable. Dans le cas de l'oxygène, les sites substitutionnels sont plus favorables que les sites octaédriques. Du fait que les enthalpies de mélange dans les sites tétraédriques et substitutionnels sont proches, on peut envisager que, dans le réseau parfait ces deux types de sites peuvent être occupés presque indifféremment. A l'appui de cette affirmation, on peut citer une étude [34] de l'influence du carbone, de l'azote et de l'oxygène dissous sur la résistivité du molybdène monocristallin, qui laisse supposer que l'oxygène occupe les sites substitutionnels du réseau parfait.

4.2 SITES DE SÉGRÉGATION

La connaissance du type de solution solide (interstitielle ou substitutionnelle) pour un système d'atomes ne fournit aucune indication sur l'occupation préférentielle des sites aux joints de grains. On peut en avoir une idée en se fondant sur la déformation du réseau pour accommoder la désorientation entre deux grains et prendre comme critère le changement de volume des sites par rapport à celui qu'ils ont dans le réseau parfait. La diminution de densité électronique induite par les atomes du voisinage d'un site peut servir également de guide. Pour pouvoir étudier comment se fait l'enrichissement progressif des joints et surtout prévoir la saturation, les critères précédents ne sont pas suffisants, car ils négligent les interactions entre les solutés intergranulaires. Comme nous le verrons plus loin (§ 4.3), pour certaines configurations des atomes étrangers aux joints, ces interactions peuvent jouer un rôle important dans le remplissage des sites. Les simulations des structures avec les

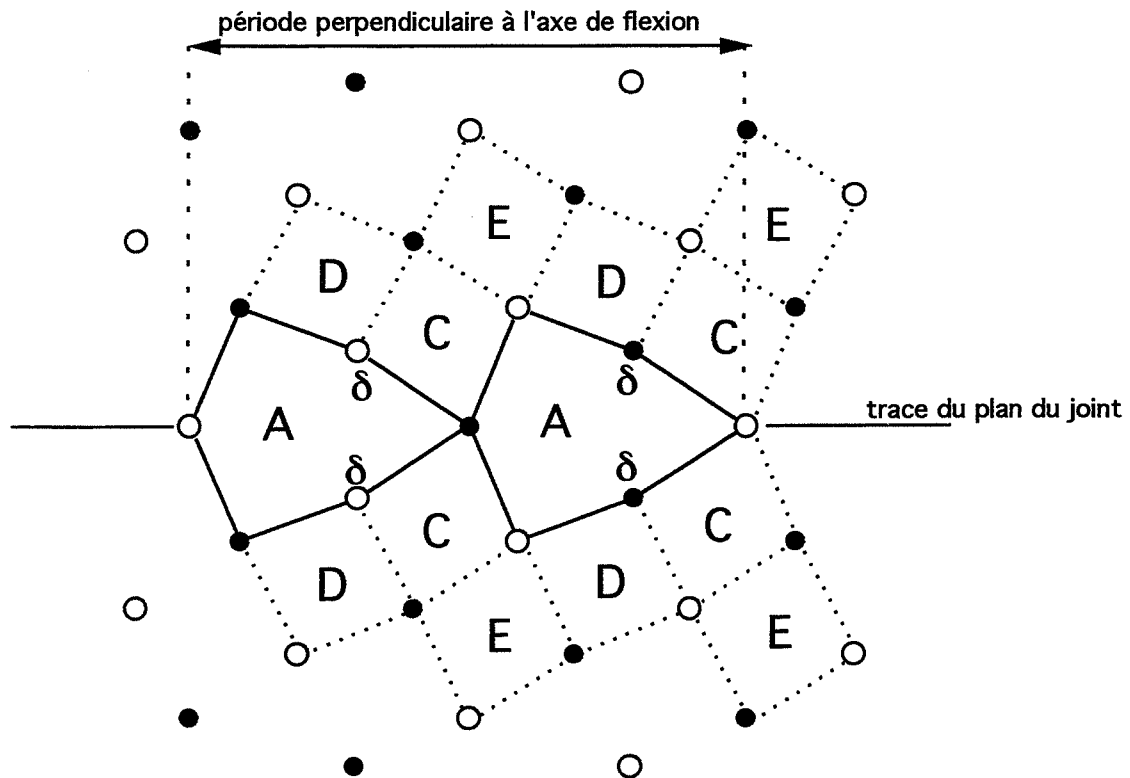


Figure 4.3. Sites de ségrégation intergranulaire sur une période du joint de flexion de 37° autour de l'axe $[100]$, comprenant deux unités (013) :

- de type interstitiel : A, C, D, E
- de type substitutionnel : δ

potentiels interatomiques ajustés sur les propriétés des atomes étrangers dans le réseau de la matrice, donnent la possibilité d'étudier les configurations où plusieurs sites sont occupés à la fois : ainsi les interactions entre les solutés sont prises en compte. Le critère qui va nous guider dans la détermination des sites de ségrégation est un critère énergétique : un site au joint est favorable pour la ségrégation si son enthalpie de mélange est inférieure à celle du réseau parfait, compte tenu de la présence éventuelle d'atomes étrangers sur d'autres sites. De plus, la connaissance de l'enthalpie de mélange par site devrait permettre d'estimer le taux d'occupation des sites en fonction de la température [29]. Les sites du joint de flexion de 37° autour de l'axe [100], qui se sont montrés intéressants selon ce critère énergétique, sont indiqués sur la figure 4.3 représentant une période du joint (§ 3.3.1).

Définition de l'enthalpie de mélange par site

L'enthalpie de mélange est définie comme le changement d'énergie du système se composant d'un joint et des atomes étrangers, qui peuvent être à l'état libre ou occuper des sites du joint. Comme dans un joint symétrique de flexion, les sites de même type (figure 4.3) ont le même voisinage, la contribution, dans l'énergie totale de système, des interactions entre les solutés et les atomes de la matrice pour chacun de ces sites est la même. Ainsi, pour un seul type de site (k) occupé par période, l'enthalpie de mélange par site h_k est définie :

$$h_k = \frac{E_j^{n_k} - E_j^{pur} - n_k E^\infty}{n_k} \quad (4.2)$$

avec $E_j^{n_k}$: énergie du joint avec n_k atomes étrangers dans les sites k pour une période
 E_j^{pur} : énergie du joint pur pour une période
 E^∞ : énergie d'un atome étranger à l'état libre
 n_k : nombre d'atomes étrangers occupant les sites de même type k, par période du joint

Les mesures expérimentales, par spectrométrie Auger (§ 1.3.2), de la ségrégation intergranulaire du carbone dans le molybdène à haute température (1800 - 2600 K) nous ont montré qu'à la saturation, le nombre d'atomes étrangers par période de joint est considérable. Pour interpréter (à l'aide des simulations) de tels enrichissements intergranulaires, il sera nécessaire de considérer le remplissage de sites de types différents. Quand une partie des sites est déjà occupée, la contribution à l'énergie totale des atomes étrangers remplissant un nouveau type de sites dépend (comme dans le cas précédent) de leurs interactions avec les atomes du solvant, et aussi avec les autres atomes étrangers

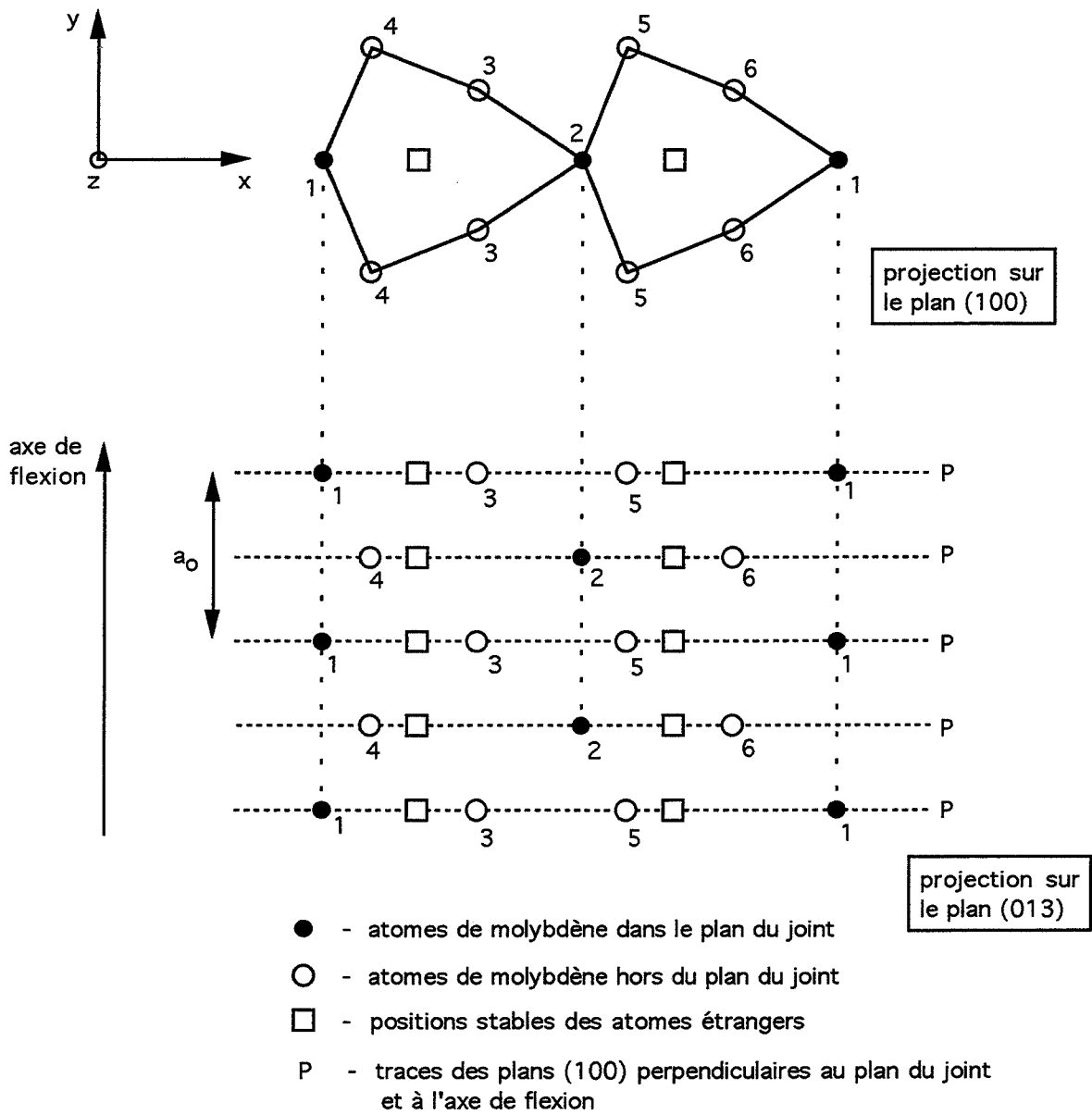


Figure 4.4 Sites interstitiels A vus dans le plan du joint 37°.

présents au joint. En supposant que les enthalpies de mélange relatives aux sites déjà occupés ne changent pas quand un autre type de sites commence à se remplir, l'enthalpie de mélange de sites (l), occupés en dernier lieu, se présente de la manière suivante :

$$h_l = \frac{E_j^{n_k+n_l} - E_j^{n_k} - n_l \cdot E^\infty}{n_l} \quad (4.3)$$

avec $E_j^{n_k+n_l}$: énergie du joint avec n_k atomes dans les sites k et n_l atomes dans les sites l
 n_l : nombre de sites de type l
sites k : les sites occupés précédemment

4.3 SÉQUENCE D'OCCUPATION DES SITES DE SÉGRÉGATION, POUR DES TENEURS INTERGRANULAIRES CROISSANTES

Dans l'étude de la ségrégation, il est aussi important d'indiquer les sites intergranulaires susceptibles d'être occupés par les atomes étrangers que de déterminer l'ordre de leur remplissage jusqu'à la saturation. Le critère qui va nous guider est le suivant : plus l'enthalpie de mélange d'un site au joint est inférieure à l'enthalpie de mélange dans le réseau parfait, plus le site est favorable à la ségrégation. Ainsi, pour des sites ou des types de sites dont les enthalpies de mélange sont différentes, ceux pour lesquels l'enthalpie de mélange est inférieure seront occupés en premier lieu. Dans le cas où le nombre d'atomes à placer est inférieur au nombre de sites libres ayant la même enthalpie de mélange, il faut examiner les différentes répartitions de ces atomes dans les sites du joint.

Dissolution d'un atome étranger isolé dans les différents sites

La première étape, pour déterminer la séquence d'occupation des sites, consiste à placer un atome étranger isolé dans un des sites du joint probables pour la ségrégation (figure 4.3) et à calculer l'enthalpie de mélange correspondante. Cette méthode permet de qualifier les sites de même enthalpie de mélange, comme des sites de même type. Bien que les valeurs d'enthalpie de mélange déterminées pour les sites isolés ne permettent pas de calculer la remplissage du joint à la saturation, ces simulations peuvent donner une première information sur la séquence d'occupation des sites.

Il est utile de regarder les positions des *sites interstitiels dans le plan du joint*. Les positions des atomes de molybdène constituant les unités structurales (013) du joint 37° dans son plan sont présentées sur la figure 4.4. On aurait pu penser que les sites interstitiels

| Enthalpie de mélange des sites isolés [eV]. | | | | |
|---|-------|-----|----------|-----|
| | A | C | δ | D |
| oxygène | 1,3 | 2,0 | 2,2 | 2,5 |
| carbone | - 0,5 | 0,3 | 1,3 | 0,7 |

Tableau 4.3.a.

| Enthalpie de mélange par site pour tous les sites de même type occupés par période, dans toutes les périodes le long de l'axe perpendiculaire à l'axe de flexion [eV]. | | | | |
|---|-------|-----|----------|-----|
| | A | C | δ | D |
| oxygène | 1,7 | 2,2 | 1,9 | 2,5 |
| carbone | - 0,5 | 0,5 | 1,4 | 0,7 |

Tableau 4.3.b.

| Enthalpie de mélange par site pour un site par période occupé, dans toutes les périodes le long de l'axe de flexion [eV]. | | | | |
|---|-------|-----|----------|-----|
| | A | C | δ | D |
| oxygène | 1,4 | 1,9 | 1,9 | 2,5 |
| carbone | - 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,7 |

Tableau 4.3.c.

| Enthalpie de mélange par site pour tous les sites de même type occupés par période, dans toutes les périodes [eV]. | | | | | |
|---|-------|-----|-----|----------|-----|
| type des sites | A | | C | δ | D |
| nombre d'atomes par période | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| oxygène | 1,5 | 1,1 | 2,3 | 1,5 | 2,5 |
| carbone | - 0,5 | 0,9 | 0,5 | 0,9 | 0,9 |

Tableau 4.3.d

se situent entre les plans atomiques (100) du molybdène, perpendiculaires au plan du joint et à l'axe de flexion. La relaxation d'une structure contenant des atomes étrangers, conduit en fait à une configuration dans laquelle les atomes étrangers prennent position dans les plans atomiques (100) du molybdène, qu'il s'agisse des sites de type A (cf. figure 4.4) ou des autres sites interstitiels. Avec le positionnement des atomes étrangers décrit ci-dessus, la relaxation des atomes du molybdène dans la direction de l'axe de flexion est très faible ; elle se fait principalement dans les plans perpendiculaires à l'axe de flexion.

Examinons les enthalpies de mélange du carbone et de l'oxygène dans des *sites isolés* (tableau 4.3.a). Les sites A se distinguent bien des autres sites par leur faible enthalpie de mélange : ce sont les sites d'accueil les plus favorables. Pour les atomes d'oxygène, les sites interstitiels C et substitutionnels δ se caractérisent par une enthalpie de mélange presque identique. Les sites D ont une enthalpie de mélange proche de celle d'un site interstitiel dans le réseau parfait. Pour les atomes de carbone, les sites interstitiels C et D sont beaucoup plus favorables que les sites substitutionnels δ , où la dissolution apparaît encore moins favorable que dans les sites interstitiels de la matrice.

Remplissage de sites de même type : interaction entre solutés

L'étape suivante, pour la détermination de la séquence de ségrégation consiste à examiner comment varie l'enthalpie de mélange d'un type de site (h_k) avec son degré de remplissage le long de la direction x (figure 4.4) perpendiculaire à l'axe de flexion ou le long de ce dernier, z (figure 4.4). Nous avons constaté que h_k varie de façon monotone avec ce remplissage jusqu'à une certaine limite :

- occupation de tous les sites de même type le long de x, c'est-à-dire une file (colonne) de deux atomes par période pour les sites A et deux files parallèles (4 atomes par période) pour les sites δ , C, D, E (figure 4.3) ; cette situation est décrite par le tableau 4.3.b,
- occupation d'un site par période (de longueur a_0) le long de l'axe de flexion z ; cette situation est décrite au tableau 4.3.c.

Pour le carbone, l'enthalpie de mélange sur les sites A, C ou D ne dépend pas ou peu de leur degré de remplissage dans les limites définies ci-dessus ; par contre, un remplissage plus élevé de ces sites interstitiels est irréaliste (répulsion des atomes de carbone, entraînant une forte augmentation de h_k). Pour les sites δ , on observe une diminution de h_k lorsque se constitue une file d'atomes de carbone parallèlement à l'axe de flexion.

Dans le cas de l'oxygène, pour les différents sites de ségrégation, h_k est peu affecté par leur remplissage, toujours dans les limites définies précédemment. Pour les sites A, si ces limites sont dépassées, on constate :

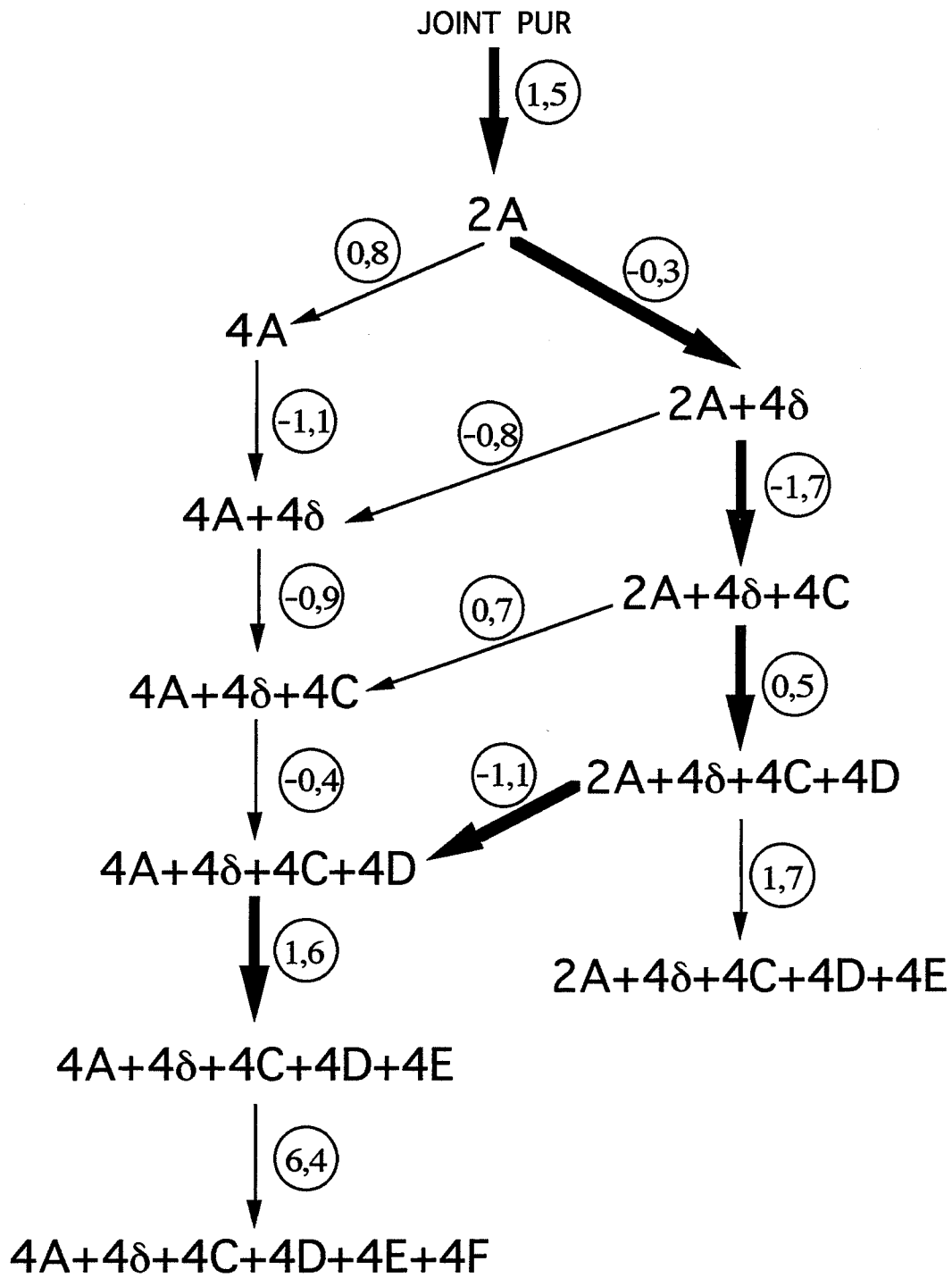


Figure 4.5 Séquence de remplissage des sites de ségrégation au joint de 37°, par les atomes d'oxygène. Les chiffres indiquent la variation de l'énergie du système par nouvel atome d'oxygène intergranulaire [eV].

On rappelle que l'enthalpie de mélange d'un atome d'oxygène dans la matrice est 2,5 eV.

- pour une file perpendiculaire à l'axe de flexion h_k passe par un minimum quand elle comporte 4 atomes par période,
- pour une file parallèle à l'axe de flexion h_k augmente.

Examinons les interactions entre les atomes occupant tous *les sites de même type, le long de l'axe de flexion et le long de la direction perpendiculaire* (tableau 4.3.d). En ce qui concerne les sites A, le remplissage (complet) de chaque site par un atome de carbone ou d'oxygène (ce qui correspond à deux atomes par période) ne modifie pratiquement pas leur enthalpie de mélange par rapport aux situations précédentes de remplissage incomplet. Le remplissage de tous les sites A par deux atomes d'oxygène est énergétiquement favorable, alors que la dissolution de deux atomes de carbone dans tous les sites A se traduit par une forte augmentation de l'enthalpie de mélange, et donc est improbable. Le remplissage complet des sites δ (quatre atomes par période) par l'oxygène est plus favorable que leur remplissage incomplet, par contre s'il s'agit du carbone, la situation la plus favorable est le remplissage d'une file de sites parallèle à l'axe de flexion. Pour les sites C et D, enfin, leur remplissage complet d'atomes de carbone ou d'oxygène n'influence que très peu l'enthalpie de mélange de ces éléments.

La simulation de la ségrégation de l'oxygène à l'aide de potentiels de paires [23] avait conduit à des valeurs d'enthalpie de mélange assez différentes de celles trouvées à l'aide de nos potentiels à n corps. Une comparaison détaillée des deux études n'offre pas beaucoup d'intérêt. Signalons simplement un point d'accord : les sites A sont les plus favorables pour la ségrégation, quel que soit leur remplissage, et un point de divergence : la constitution de files d'atomes ségrégués dans les sites substitutionnels δ est énergétiquement favorable d'après l'étude basée sur des potentiels de paires, ce que nous n'avons pas retrouvé (cf. tableau 4.3.c)

Remplissage maximal, avec occupation de sites de différents types

Afin de prévoir la saturation des joints, en vue de la comparaison des résultats des simulations avec les valeurs expérimentales (cf. chapitre 1), il est nécessaire d'examiner comment peut se faire le remplissage maximal des sites de différents types. Comme il n'est pas possible de prendre en considération toutes les combinaisons de remplissage des sites, il faut se donner une règle de remplissage progressif : à partir d'un état de ségrégation donné, un atome étranger supplémentaire prend place dans le site vacant qui correspond à la variation minimale de l'énergie du système, sous réserve qu'elle soit inférieure à l'enthalpie de mélange dans la matrice. Sur les figures 4.5 et 4.6, nous proposons les schémas d'enrichissement du joint les plus probables énergétiquement (marqués par des flèches épaisses) et un certain nombre de schémas voisins. Pour calculer l'enthalpie de mélange des

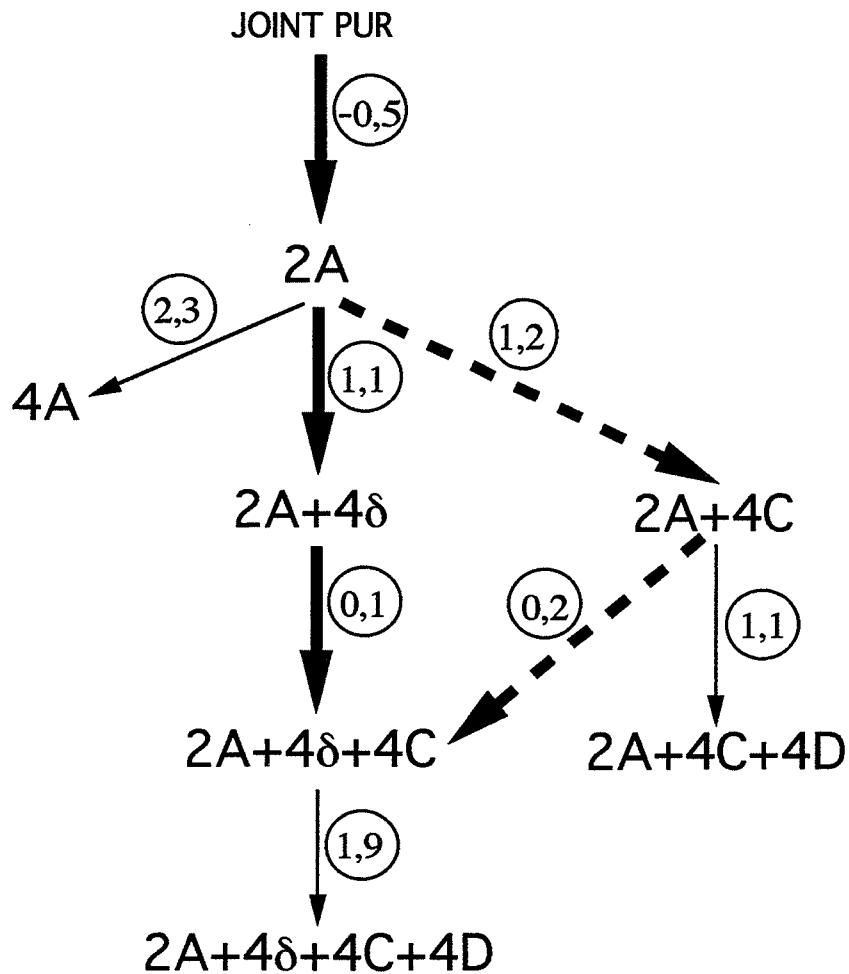


Figure 4.6 Séquence de remplissage des sites de ségrégation au joint de 37°, par les atomes de carbone. Les chiffres indiquent la variation de l'énergie du système par nouvel atome de carbone intergranulaire [eV]. On rappelle que l'enthalpie de mélange d'un atome de carbone dans la matrice est 1,2 eV.

sites occupés en dernier lieu (selon l'expression (4.3)), nous avons été conduit à faire les hypothèses suivantes :

- les atomes occupant les sites du joint viennent directement de la phase gazeuse, par cohérence avec l'état de référence choisi (cf. § 4.2)
- il n'y a pas de compétition entre les atomes déjà placés au joint et ceux arrivant après, qui ne peuvent se placer que dans les sites libres du joint ou dans les sites de la matrice.

L'analyse de la séquence de ségrégation de l'oxygène la plus probable (figure 4.5) nous montre que les deux sites A dans chaque unité (013) du joint (figure 4.3) ne sont pas équivalents. En premier lieu, il est préférable de remplir seulement un site A dans chaque unité (013) et de poursuivre le remplissage par les sites δ , C et D. Du fait de la présence d'atomes d'oxygène dans des sites A, l'enthalpie de mélange des sites δ , C et D est nettement plus faible que lorsque seulement les sites δ , C ou D sont occupés (tableau 4.3.d), c'est-à-dire que le peuplement de ces sites est devenu très favorable. Ce phénomène est dû aux interactions entre les atomes occupant les sites de types différents. Pour chaque nouveau type de sites remplis, l'enthalpie de mélange n'est pas forcément supérieure à celle des sites remplis précédemment. L'enthalpie de mélange d'un site dépend du remplissage antérieur. Le remplissage complet des sites A, δ , C et D permet la ségrégation sur des sites E, qui se comportent comme des sites du réseau parfait, pour les atomes isolés d'oxygène.

Pour le carbone, la séquence d'occupation des sites se limite aux types A, δ et C (figure 4.6). Dans chaque unité (013) un seul atome de carbone peut ségréger ; les atomes dans ces sites n'interagissent pas entre eux. Les interactions entre les atomes dans les sites C ou δ avec les atomes dans les sites A sont très peu favorables pour poursuivre l'enrichissement du joint : en présence d'atomes dans les sites A, les enthalpies de mélange des sites C et δ augmentent considérablement, en s'approchant de l'enthalpie de mélange du site du réseau parfait. Par contre, le remplissage des sites A et δ (respectivement C) facilite le remplissage des sites C (respectivement δ).

La différence entre les limites de solubilité de l'oxygène et du carbone et par conséquent l'écart entre les enthalpies de mélange dans le réseau parfait influencent le remplissage maximal du joint 37° . A la température 0 K, il est possible de placer 20 atomes d'oxygène ($4A+4\delta+4C+4D+4E$) ou 10 atomes de carbone ($2A+4\delta+4C$) par période. Le carbone ne peut ségréger que dans la première couche atomique contiguë au plan du joint ; l'oxygène par contre peut occuper des sites éloignés d'une distance atomique du plan du joint. Pour l'oxygène, les sites de ségrégation A de chaque unité (013) peuvent être occupés par deux atomes d'oxygène alors qu'un seul atome de carbone peut y prendre place. Si on considère la séquence de remplissage, pour l'oxygène, l'étape la plus difficile est le remplissage des premiers sites A. Les étapes suivantes se caractérisent par un gain d'énergie

pour le système (les enthalpies de mélange des sites δ et C sont négatives). Dans le cas du carbone, le placement des atomes dans les sites A est le plus favorable énergétiquement pour le système ; par contre, pour poursuivre le remplissage, il faut un fort apport d'énergie.

4.4 INFLUENCE DE LA SÉGRÉGATION SUR LA FORME DES UNITÉS STRUCTURALES DU JOINT

L'analyse du changement de la structure du joint, provoqué par la présence des atomes étrangers, peut être utile pour l'interprétation d'une part, des images obtenues au microscope électronique à haute résolution, et d'autre part, de la cohésion des joints contenant des atomes étrangers. Prenant en considération toujours le même joint de flexion de 37° autour de l'axe [100], le remplissage progressif des sites permet de suivre l'évolution de la forme des unités structurales (013). Pour les deux éléments, nous comparons les positions des atomes de molybdène constituant le joint 37° avec divers remplissages par les atomes étrangers, avec leurs positions dans le joint pur : les sites sont remplis successivement selon les séquences les plus probables indiquées sur les figures 4.5 et 4.6. Les figures 4.7.a à 4.7.e représentent le joint avec les atomes d'oxygène. Les structures relaxées du joint avec les atomes de carbone sont présentées sur les figures 4.8.a à 4.8.d. Les chiffres placés à côté des atomes indiquent les déplacements globaux, en Å, de ceux-ci.

Ségrégation de l'oxygène

La ségrégation d'un atome d'oxygène dans chaque site A (figure 4.7.a), provoque des déplacements de tous les atomes de molybdène les écartant du plan du joint. Ces déplacements sont faibles et ne dépassent pas 0,1 Å.

Le remplacement des atomes de molybdène dans les sites δ par des atomes d'oxygène (figure 4.7.b) accentue ce mouvement pour la plupart des atomes de molybdène : pour les atomes les plus proches du plan du joint, ces déplacements triplent par rapport à la structure précédente. Le comportement des atomes d'oxygène substitutionnels dans les deux unités (013) est différent : dans un motif, ils s'approchent de l'atome d'oxygène dans la position A, alors que dans l'autre, ils sortent du motif (013) en se dirigeant vers les sites C.

La dilatation des motifs (013), normalement au plan du joint, progresse encore quand, en plus des atomes dans les sites A et δ , il y a des atomes initialement placés dans les positions C (figure 4.7.c) Les atomes de molybdène des positions les plus proches du plan du joint s'éloignent de celui-ci de 0,6 Å. Les positions des atomes d'oxygène dans les deux motifs (013) sont cette fois identiques. Les atomes initialement placés dans les sites δ et C, après la relaxation, se situent à la même distance du plan du joint.

Figure 4.7 Comparaison de la structure du joint 37° pur et contenant des atomes d'oxygène en quantité variable (par période) :

- a : 2 atomes dans les sites A
- b : 2 atomes dans les sites A et 4 atomes dans les sites δ
- c : 2 atomes dans les sites A et 8 atomes dans les sites δ et C
- d : 2 atomes dans les sites A et 12 atomes dans les sites δ , C et D
- e : 4 atomes dans les sites A et 12 atomes dans les sites δ , C et D

- - positions des atomes de molybdène dans le joint de 37° pur
- - positions des atomes de molybdène dans le joint avec les atomes d'oxygène
- - positions des atomes d'oxygène

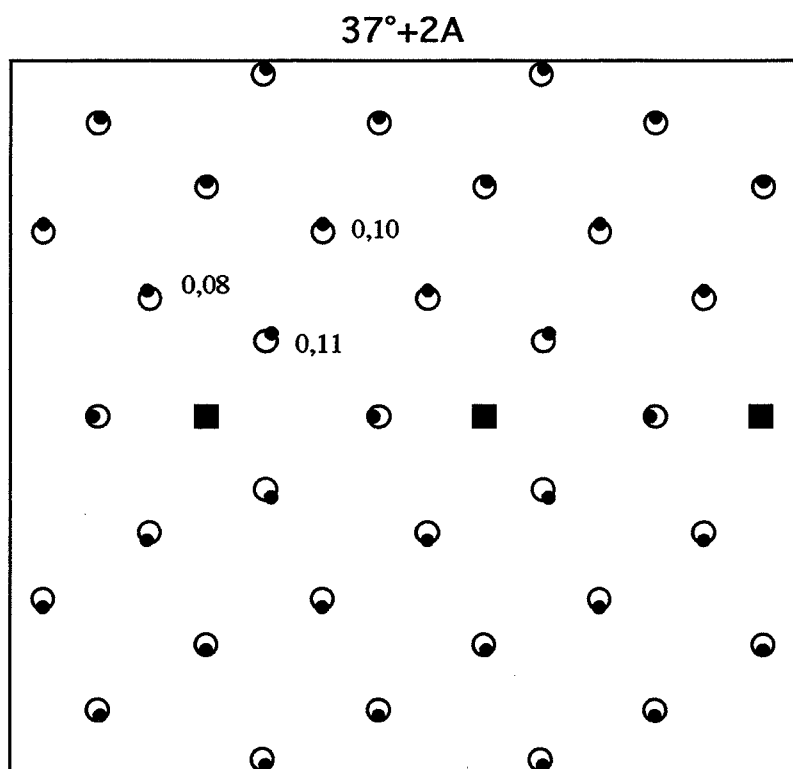


Figure 4.7.a

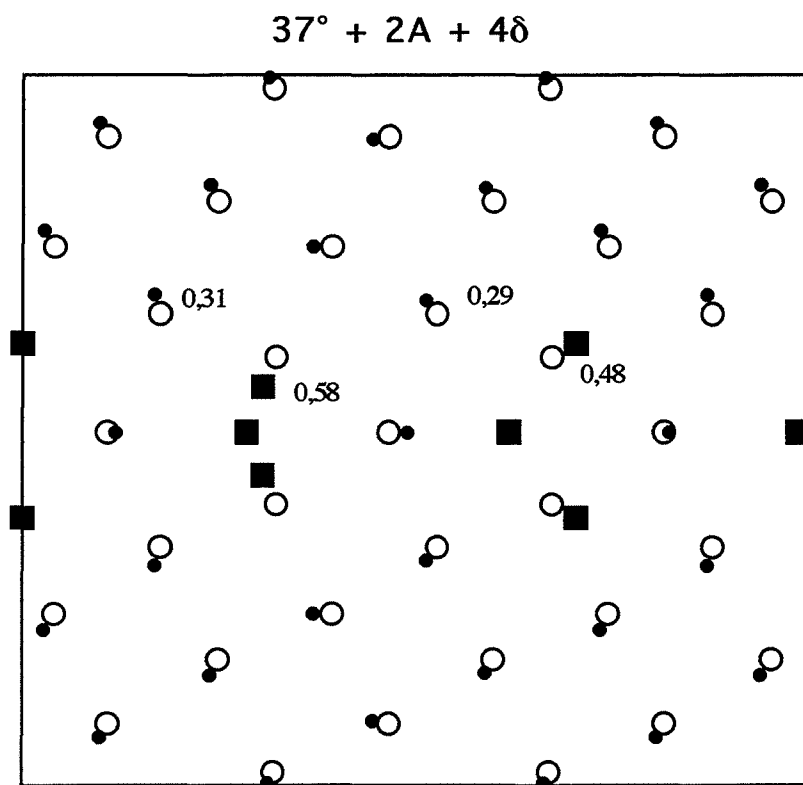


Figure 4.7.b

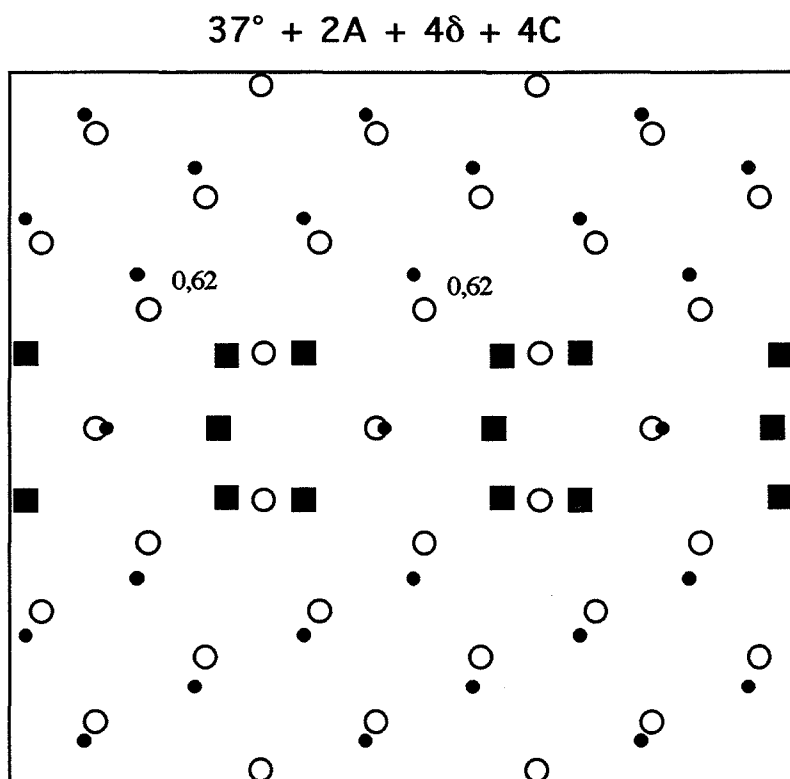


Figure 4.7.c

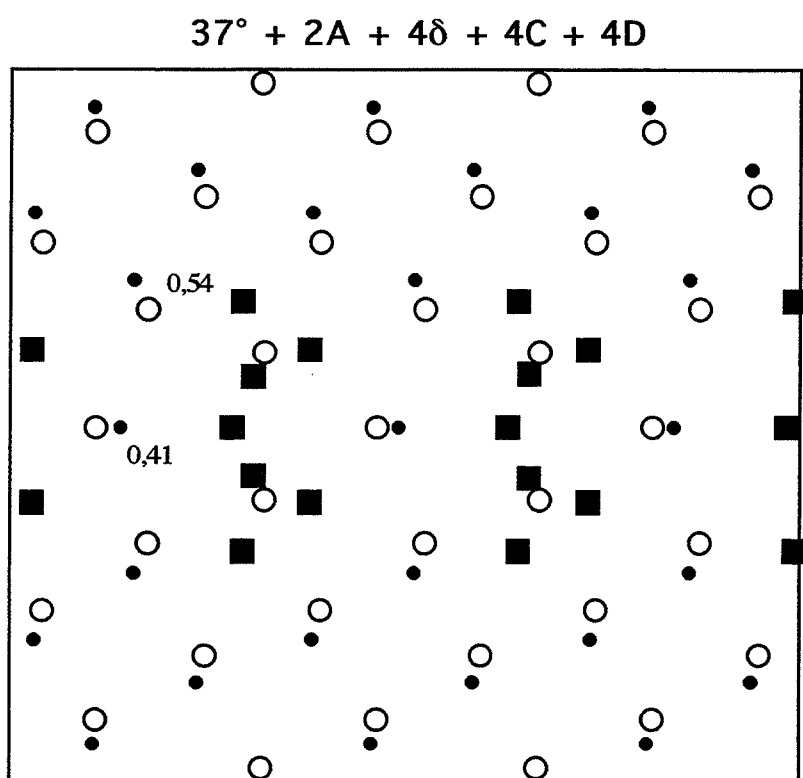


Figure 4.7.d

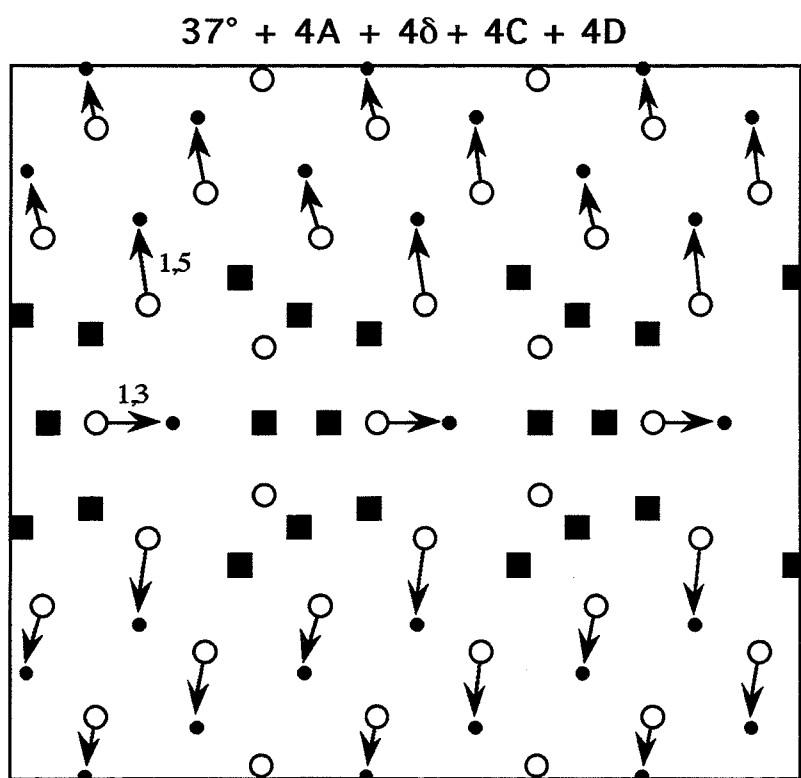


Figure 4.7.e

A la suite du remplissage des sites D, les atomes d'oxygène s'approchent encore plus du plan du joint, formant ainsi des groupements bien distincts (figure 4.7.d). Tous les atomes de molybdène s'écartent encore plus du plan du joint.

Le remplissage du deuxième site A de l'unité (013) provoque la formation d'une zone de 3,3 Å de chaque côté du plan du joint, complètement dépourvue d'atomes de molybdène (figure 4.7.e) ; seuls subsistent les atomes de Mo se trouvant strictement dans le plan du joint, qui subissent un fort glissement de 1,3 Å. A distance de 20 Å du plan du joint, le mouvement des atomes de molybdène, de l'ordre de 0,2 Å, est encore visible.

Il n'y a pas de différences notables entre la structure relaxée du joint avec le remplissage maximal (20 atomes d'oxygène) et la situation présentée précédemment (16 atomes, figure 4.7.e).

Ségrégation du carbone

Favorable énergétiquement, le remplissage des sites A par les atomes de carbone ne provoque pas de modification de la structure du joint (figure 4.8.a).

Une fois les sites A remplis, l'occupation des sites δ , qui sont à peine plus favorables que les sites du réseau parfait, provoque le déplacement des atomes de molybdène vers le plan du joint (figure 4.8.b). Les atomes de molybdène dans le voisinage immédiat des atomes de carbone s'approchent de ceux-ci : ainsi, il y a une contraction des unités (013) dans la direction perpendiculaire au plan du joint.

Le comportement des atomes de molybdène, lorsque les sites A et C sont occupés, ressemble à celui qu'on observe pendant la ségrégation de l'oxygène : ils s'écartent, au maximum de 0,55 Å, du plan du joint (figure 4.8.c). Ce mouvement provoque une légère dilatation des unités (013). Les atomes des sites C se sont rapprochés de ceux des sites A, les atomes de molybdène au voisinage des sites C s'écartent pour permettre aux atomes de carbone qui sont sur ces sites de se rapprocher du plan du joint.

Dans le cas du remplissage simultané des sites A, δ et C (figure 4.8.d), il faut distinguer les plans (011), qui à l'intersection avec le plan du joint, contiennent des atomes de carbone (comme P₁) et ceux qui contiennent seulement des atomes de molybdène (comme P₂). Les atomes des plans tels que P₁ s'approchent du plan du joint ; les autres, contenus dans des plans tels que P₂, s'en éloignent. Le déplacement maximal ne dépasse pas 0,35 Å. La structure est relaxée complètement à une distance de 8 Å du plan du joint. Comme dans le cas de l'oxygène, les atomes de carbone des sites C et δ se placent dans le même plan, parallèle au plan (013).

Figure 4.8 Comparaison de la structure du joint 37° pur et contenant des atomes de carbone en quantité variable (par période) :

a : 2 atomes dans les sites A

b : 2 atomes dans les sites A et 4 atomes dans les sites δ

c : 2 atomes dans les sites A et 4 atomes dans les sites C

d : 2 atomes dans les sites A et 8 atomes dans les sites δ et C

- - positions des atomes de molybdène dans le joint de 37° pur
- - positions des atomes de molybdène dans le joint avec les atomes de carbone
- ▲ - positions des atomes de carbone

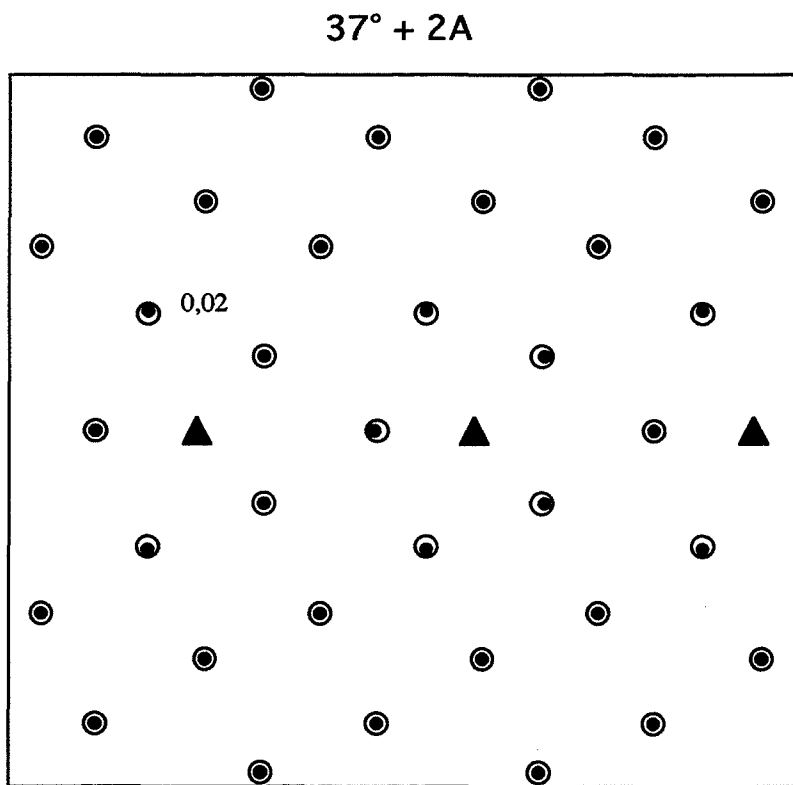


Figure 4.8.a

$$37^{\circ} + 2A + 4\delta$$

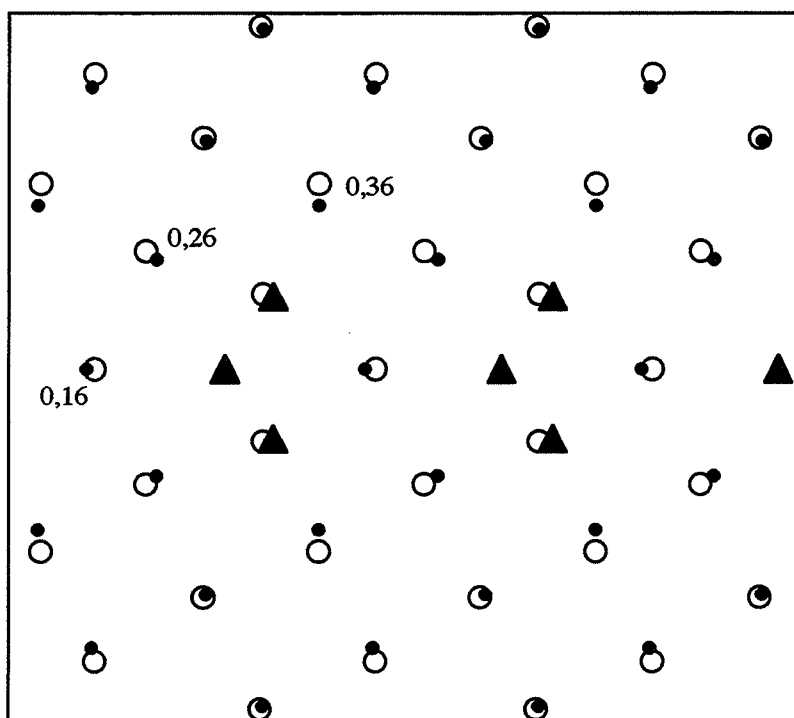


Figure 4.8.b

$$37^{\circ} + 2A + 4C$$

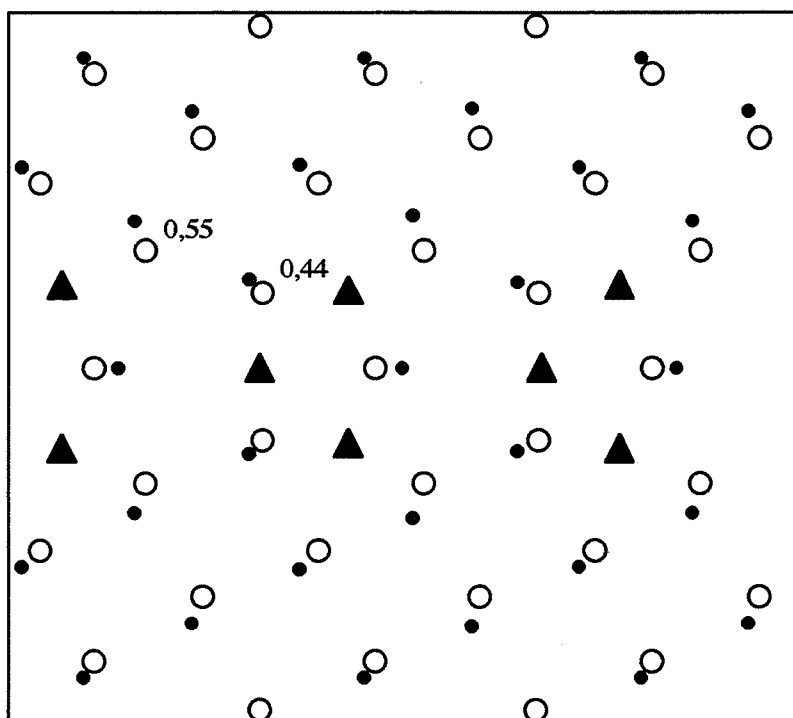
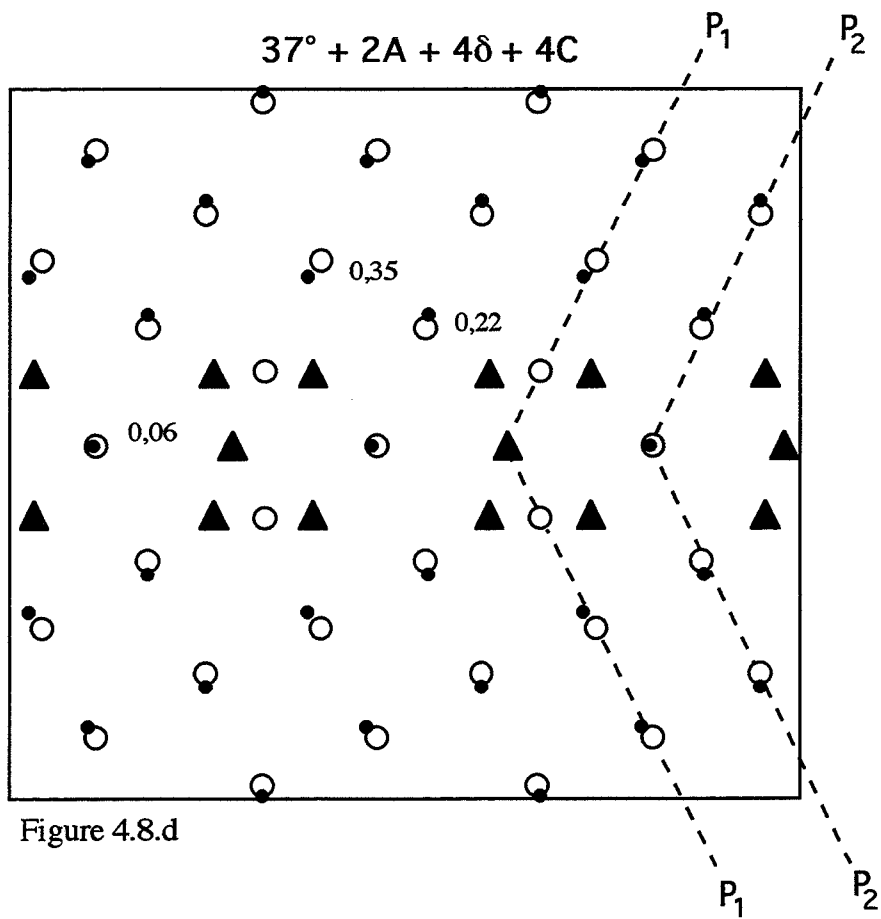


Figure 4.8.c



Les modifications de la structure du joint de 37° provoquées par la présence d'atomes d'oxygène ou de carbone sont très différentes. A concentration intergranulaire donnée, l'oxygène cause plus de perturbations dans la structure du joint que le carbone (exemple : figures 4.7.c et 4.8.d). Même une faible quantité d'oxygène modifie les positions des atomes de molybdène. En présence d'oxygène au joint, dans les premières couches adjacentes au plan du joint, la densité atomique du molybdène diminue fortement. En présence du carbone au contraire, cette densité n'est pas modifiée ; l'éloignement du plan du joint de certains atomes de molybdène peut être compensé par le rapprochement des autres (figure 4.8.d). La relaxation de la structure du joint avec de l'oxygène se fait sur une distance au moins deux fois plus importante que celle de la structure avec du carbone.

L'analyse des structures du joint contenant les atomes étrangers montre que les sites géométriques de ségrégation appelés δ , C, D, E ne correspondent pas toujours aux sites dans lesquels se placent les atomes étrangers après la relaxation, notamment pour de fortes concentrations intergranulaires. Il en résulte que les appellations de ces sites sont purement conventionnelles. Par contre, les atomes placés dans les sites A restent toujours dans le plan du joint.

CHAPITRE 5

OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE À HAUTE RESOLUTION

L'observation des joints au microscope électronique à haute résolution (MEHR) permet de confronter les structures réelles des joints avec les prévisions des positions atomiques intergranulaires obtenues à l'aide des simulations. C'est donc un moyen de vérifier si les potentiels interatomiques utilisés dans les simulations (des joints purs ou contenant des atomes étrangers) prévoient les structures relaxées des joints de grains proches de la réalité et ainsi d'évaluer la validité des potentiels.

Une telle démarche a déjà été adoptée pour certains joints de grains du molybdène pur : joints de flexion autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ de désorientations voisine de 13° ($\Sigma = 41$) [99, 100], 16° ($\Sigma = 25$) [99], 33° (c'est à dire à 4° hors de la coïncidence $\Sigma = 5$) [101].

Les premières tentatives d'observation des joints de grains de molybdène contenant des atomes étrangers en ségrégation ont échoué car le choix de l'élément de dopage s'était porté sur l'oxygène qui, en fragilisant les joints, rendait impossible la préparation des lames minces. Le dopage du molybdène en carbone qui, à l'état ségrégué, renforce les joints de grains (chapitre 2), devrait permettre au contraire de préparer des échantillons de bonne qualité pour des observations au MEHR.

Pour ces observations, nous avons choisi un joint de haute coïncidence ($\Sigma = 5$) de flexion $36,9^\circ$ autour de l'axe $\langle 100 \rangle$. Les raisons de ce choix ont été déjà présentées dans l'introduction du chapitre 4. Ce joint a été observé à l'état pur, avec deux concentrations en carbone sans que les précipités soient visibles au MEB ou couvert de précipités bien perceptibles au MEB. Les observations ont été faites au microscope JEOL 4000EX installé au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. Ce microscope, fonctionnant sous une tension d'accélération de 400 kV, donne une résolution de $1,65 \text{ \AA}$, à la défocalisation de Scherzer.

5.1 FORMATION D'UNE IMAGE DANS LE MICROSCOPE

Les descriptions et analyses détaillées sur la théorie de formation des images optiques ont été le sujet de nombreux travaux [102, 103]. Nous allons présenter uniquement un bref rappel du principe de formation de l'image dans le microscope électronique à transmission pour sa version haute résolution. On peut distinguer trois étapes dans la formation de l'image :

1. focalisation sur l'échantillon du faisceau incident d'électrons émis par le canon à l'aide de lentilles condenseurs,
2. interaction des électrons du faisceau incident avec les atomes de l'échantillon, décrite par la théorie dynamique de la diffraction aux petits angles,
3. interférence entre les faisceaux diffractés et le faisceau transmis et interaction de ces mêmes faisceaux avec le système optique du microscope décrite par la théorie du transfert.

En supposant que le faisceau incident est parfait, on le considère comme une onde plane stationnaire. Ses éventuelles imperfections peuvent être prises en compte dans la fonction de transfert du microscope.

Interaction électrons - objet

L'interaction des électrons incidents avec le potentiel électrique des atomes de l'échantillon est très forte ; elle doit être alors traitée par la théorie dynamique, qui prévoit pour un électron traversant l'échantillon la possibilité de subir plusieurs événements élémentaires de diffraction. Si l'on ne considère que les chocs élastiques, la fonction d'onde des électrons satisfait l'équation de Schrödinger. A la sortie de l'échantillon, l'amplitude et la phase de la fonction d'onde véhiculent l'information sur la structure atomique du matériau de l'échantillon.

Théorie du transfert

A la sortie de l'échantillon, les faisceaux transmis et diffractés interfèrent. Avant de former l'image, les faisceaux subissent des modifications induites par le microscope qui sont décrites par la théorie du transfert. Selon la théorie d'Abbe sur la formation des images optiques, on considère le microscope comme un système parfait linéaire, isoplanaire et sans bruit. L'amplitude de la fonction d'onde dans le plan image $\Psi_I(\vec{r})$ est alors reliée à la fonction d'onde à la sortie de l'échantillon $\Psi_O(\vec{r})$ par deux transformées de Fourier successives (indiquées par le symbole \sim), comme le représente le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccccc} \vec{\Psi}_o(\vec{r}) & \xrightarrow{\text{transformée de Fourier}} & \vec{\Psi}_I(\vec{f}) = T(\vec{f})\vec{\Psi}_o(\vec{f}) & \xrightarrow{\text{transformée de Fourier inverse}} & \vec{\Psi}_I(\vec{r}) \\ \text{plan objet} & & \text{plan focal de l'objectif} & & \text{plan image} \end{array}$$

où : \vec{f} est la fréquence spatiale, $|\vec{f}| = (d_{hkl})^{-1}$

$T(\vec{f})$ représente la fonction de transfert du microscope qui tient compte des déphasages et de l'atténuation des amplitudes induits par le microscope

La fonction de transfert du microscope est le produit :

1. du déphasage du faisceau diffracté χ_g , qui dépend de l'aberration de sphéricité de la lentille objectif (caractéristique du microscope) et de la défocalisation Δz (choisie par l'utilisateur) ;
2. de la fonction enveloppe qui rend compte de l'atténuation des amplitudes provoquées par l'incohérence du faisceau incident. Il y a deux types d'incohérence : spatiale due à l'angle d'ouverture du faisceau incident et temporelle, qui résulte d'une part des instabilités électriques de la haute tension et du courant dans la lentille objectif et, d'autre part, de la distribution en énergie des électrons du faisceau incident ;
3. d'une fonction créneau qui résulte de l'introduction d'un diaphragme objectif. Le nombre de faisceaux participant à l'image dépend de la taille de ce diaphragme.

Une zone mince amorphe située au bord de l'échantillon, constituée du carbone de contamination, peut être considérée comme un objet de phase faible. Un objet de ce type n'introduit qu'un petit déphasage de la fonction d'onde incidente. La transformée de Fourier de l'image d'une zone amorphe donne directement la fonction de transfert du microscope. D'un autre côté, si les caractéristiques du microscope sont connues, le diffractogramme numérique ou optique de la partie amorphe apporte l'information sur la défocalisation à laquelle l'image a été obtenue.

5.2 SIMULATION D'IMAGES DANS LES CONDITIONS D'OBSERVATION AU MEHR

Du fait que la relation entre l'image observée et la structure de l'échantillon n'est pas linéaire, l'interprétation des images n'est pas directe. La comparaison entre une image expérimentale et une image calculée numériquement pour un modèle de structure atomique dans des conditions d'orientation, de défocalisation et d'épaisseur proches de celles de

l'image observée est alors nécessaire. Une bonne "ressemblance" entre ces deux images permet de valider le modèle préétabli de la structure étudiée.

Pour les besoins de notre étude, les simulations d'images ont été effectuées sur une station graphique Silicon Graphics, à l'aide du programme EMS (Electron Microscopy Simulation) écrit par Stadelmann [104]. Le programme EMS permet de :

- construire l'objet cristallin de départ (cristal parfait),
- simuler l'interaction entre les électrons incidents et cet objet par la méthode des "ondes de Bloch" ou par la méthode "multicouches",
- déterminer les valeurs des amplitudes et phases des faisceaux transmis et diffractés,
- calculer l'image en tenant compte des paramètres optiques du microscope.

La construction d'un objet cristallin contenant un défaut consiste à définir les positions atomiques à l'aide d'un programme de simulation des structures atomiques, comme par exemple celui utilisé pour chercher les structures des joints de grains d'énergie minimale (chapitres 3 et 4).

Interaction électrons - objet par la méthode "multicouches"

Parmi les méthodes de détermination de la fonction d'onde à la sortie de l'objet contenant un défaut cristallin (dislocation, interface etc.), la méthode "multicouches" est mieux adaptée que la méthode qui se base sur la théorie dynamique à N ondes de Bloch. Pour cette raison, nous allons présenter uniquement cette première méthode. Elle consiste à diviser l'objet cristallin en lames perpendiculaires au faisceau d'électrons incidents. Les lames doivent être suffisamment minces pour que chacune d'elles puisse être assimilée à un objet de phase faible (cf. § 5.1). Ainsi, pour calculer la fonction d'onde à la sortie de l'objet, il suffit de suivre les changements de la fonction d'onde à travers chaque lame. Lors du passage à travers une lame, la fonction d'onde subit deux déphasages qui résultent des processus suivants :

1. une transmission pendant laquelle des électrons sont diffractés par le potentiel électrique interne du cristal; ainsi la fonction d'onde dans la (n)^{ième} lame s'écrit :

$$\Psi'_n = \Psi_n \times Q(x,y) \quad \text{avec :} \quad Q(x,y) = \exp \left[i \cdot \sigma \cdot v_p(x,y) \cdot \delta t \right]$$

$$\sigma = \frac{\pi}{\lambda V}$$

$$\sigma \cdot v_p(x,y) \cdot \delta t < 1 \quad (\text{condition pour l'objet de la phase faible})$$

où $Q(x,y)$: fonction de transmission d'une lame infiniment mince
 λ : longueur d'onde des électrons incidents
 V : tension d'accélération

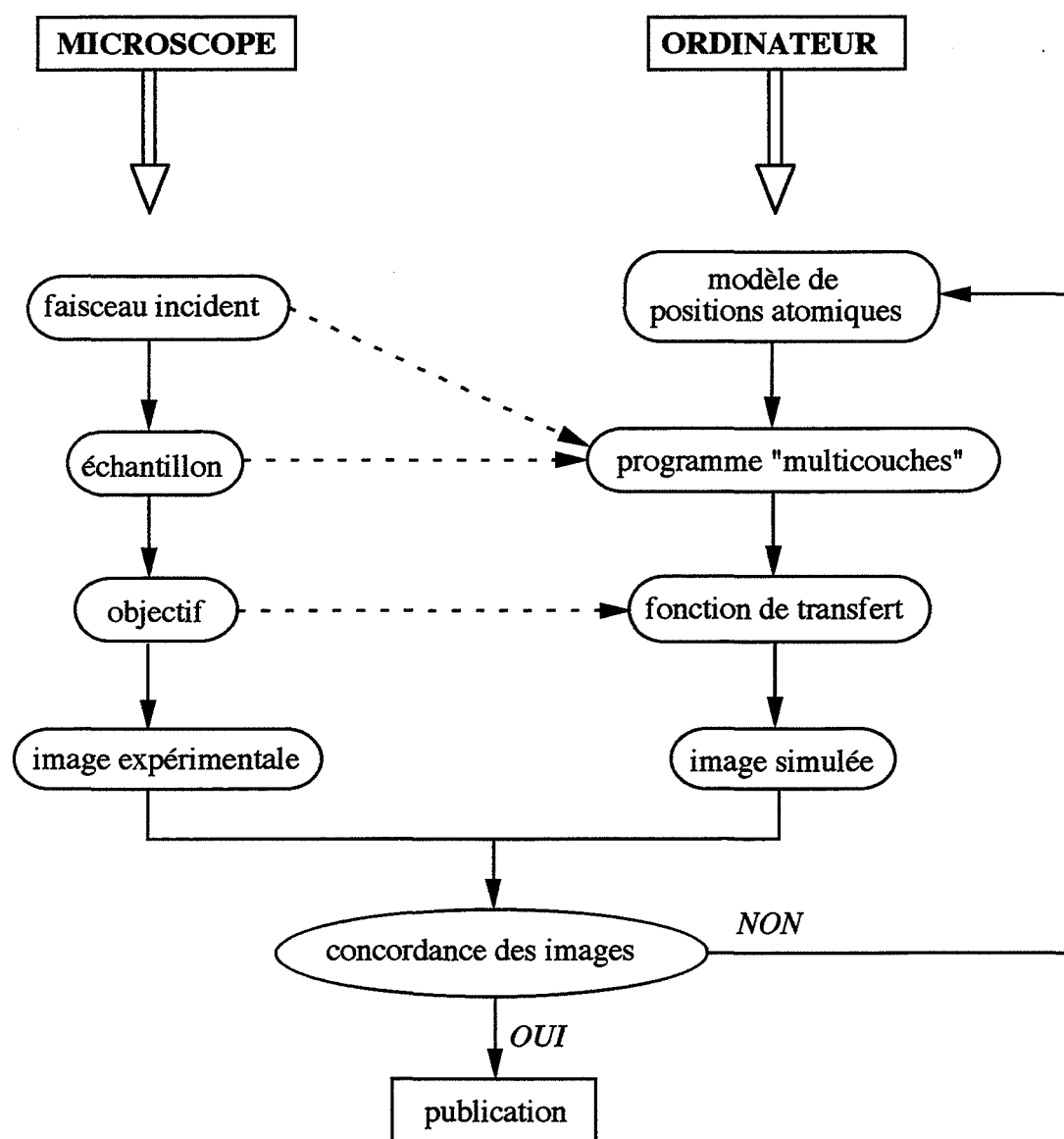


Figure 5.1 Procédure d'interprétation des images de microscopie électronique à haute résolution.

$v_p(x,y)$: potentiel électrostatique projeté selon la direction de propagation des électrons

δt : épaisseur d'une lame

2. une propagation de Fresnel des électrons dans le vide, sur l'épaisseur δt ; la transformée de Fourier de la fonction d'onde subit un déphasage comme suit :

$$\tilde{\Psi}_n = \tilde{\Psi}_{n-1} \times \tilde{P}(f_x, f_y) \quad \text{avec} \quad \tilde{P}(f_x, f_y) = \exp \left[-i \cdot \pi \cdot \lambda \cdot (f_x^2 + f_y^2) \cdot \delta t \right]$$

$$\pi \cdot \lambda \cdot (f_x^2 + f_y^2) \cdot \delta t < \frac{\pi}{4} \quad (\text{dans l'approximation de Fresnel})$$

où $P(f_x, f_y)$: fonction de propagation de Fresnel dans le vide

f_x, f_y : coordonnées de fréquence spatiale

Dans la simulation de l'image d'un joint de grains dont l'axe de flexion est parallèle au faisceau incident, il est possible de découper l'objet en N lames identiques, ce qui permet de calculer un potentiel projeté, un propagateur et une fonction de transmission qui sont identiques pour chaque lame. La méthode de calcul est itérative : l'onde sortant de la lame (n-1) devient onde incidente de la lame n (n varie entre 1 et N) :

$$\Psi_{n-1} \xrightarrow{\text{transmission}} \Psi'_{n-1} \xrightarrow[\text{de Fourier}]{\text{transformée}} \tilde{\Psi}'_{n-1} \xrightarrow{\text{propagation}} \tilde{\Psi}_n \xrightarrow[\text{inverse}]{\text{transformée de Fourier}} \Psi_n$$

Action du microscope

A la sortie de la N^{ième} lame, la fonction d'onde subit l'influence des aberrations du microscope. Le programme de simulation prend en compte la fonction de transfert du microscope (§ 5.1) pour finalement présenter l'image calculée sur un écran graphique. La résolution de cette image est nettement supérieure à la résolution du microscope.

Les étapes du fonctionnement du microscope et l'intervention de la simulation d'images dans l'interprétation des micrographies expérimentales sont rassemblées dans l'organigramme [105] de la figure 5.1.

Application au molybdène et à certains de ses carbures

Afin de déterminer les meilleures conditions d'observation, c'est-à-dire pour une épaisseur donnée t d'échantillon d'indiquer la plage de défocalisation Δz pour laquelle le

| | | |
|---|-----------|------------------------|
| longueur d'onde des électrons incidents | λ | 0,016 nm |
| coefficient d'aberration sphérique | C_s | 1,05 mm |
| angle de divergence | div | 0,8 mrad |
| dispersion de défocalisation | def | 9 nm |
| diamètre du diaphragme d'objectif | | 16 nm ⁻¹ |
| coefficient d'absorption du molybdène | abs | 0,04 |
| facteur de Debye - Waller du molybdène | DW | 0,002 nm ⁻² |

Tableau 5.1 Paramètres utilisés dans les simulations d'images MEHR.

contraste est le meilleur, on procède à la simulation d'image du cristal parfait dont les positions atomiques sont évidemment connues. Le contraste dépend directement des phases des faisceaux diffractés φ_g et transmis φ_0 et du déphasage introduit par le microscope χ_g (§ 5.1), ce que l'on retrouve dans la "pseudo-fonction de transfert" [106] :

$$T(t, \Delta z) = \cos(\varphi_g - \varphi_0 - \chi_g)$$

Lorsque $T(t, \Delta z) = -1$, les projections des colonnes atomiques sur l'image sont noires ;

$T(t, \Delta z) = +1$, les projections des colonnes atomiques sur l'image sont blanches ;

$T(t, \Delta z) = 0$, l'image ne représente pas la structure de l'échantillon.

Cette détermination de "couleur" de la représentation des positions atomiques sur l'image expérimentale est particulièrement importante si la structure observée n'est pas connue a priori.

Pour les paramètres caractéristiques du microscope et les propriétés du molybdène (tableau 5.1), le programme EMS [104] se basant sur la méthode "multicouches" détermine d'une part les valeurs des phases φ_g , φ_0 en fonction de l'épaisseur t de l'échantillon et, d'autre part, la valeur de déphasage χ_g en fonction de la défocalisation Δz . Ainsi, on a la possibilité de tracer directement des cartes de contraste, comme celle du réseau parfait du molybdène selon l'axe [001], présentée sur la figure 5.2.a. Comme nous le verrons par la suite (§ 5.3.3.), il est utile de comparer les cartes de contraste de la structure cubique centrée du molybdène à celles des carbures de structure hexagonale (figure 5.2.b) ou quadratique centrées (figure 5.2.c). Nous avons vérifié que pour les conditions expérimentales utilisées, les atomes de carbone situés dans les sites octaédriques des réseaux des carbures ne contribuent pas à un contraste détectable ; il est alors possible de négliger leur présence. De la comparaison des figures 5.2.a. 5.2.b et 5.2.c, il résulte que, dans les mêmes conditions expérimentales (épaisseur d'échantillon et défocalisation), la représentation des colonnes atomiques (noires ou blanches) est identique pour les trois structures, ce qui facilite l'interprétation des images des structures d'interfaces molybdène - carbure.

D'après les figures 5.2.a à 5.2.c, on peut constater qu'une variation locale d'épaisseur comprise entre 5 et 20 nm n'a pas de conséquence majeure sur le contraste des images. Pour une épaisseur moyenne estimée à l'aide des franges d'égale épaisseur à 10 nm, le meilleur contraste pour les trois structures mentionnées apparaît pour une défocalisation comprise entre -60 nm et -70 nm. Dans ces conditions, les colonnes atomiques sont imagées en blanc. Mis à part un cas, évidemment signalé, les micrographies présentées ci-après correspondent à cette situation.

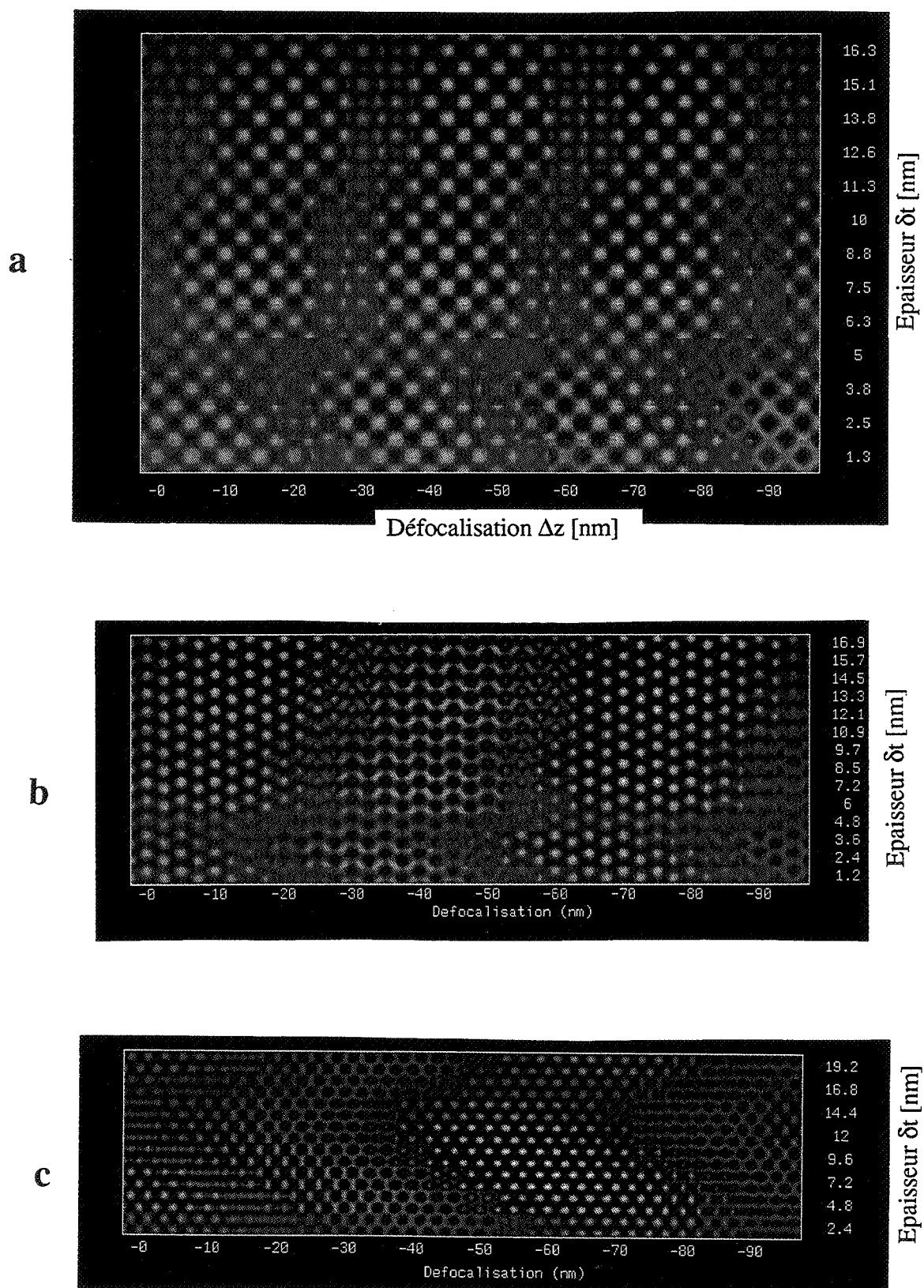


Figure 5.2 Cartes de contraste en fonction de l'épaisseur δt de la lame mince et de la défocalisation Δz pour le réseau :

- a. cubique centré de Mo
- b. hexagonal de carbure Mo_2C
- c. quadratique de carbure MoC_x

5.3 STRUCTURES OBSERVÉES

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction de ce chapitre, les observations concernent un bicristal contenant un joint de flexion $\Sigma = 5$ (de désorientation $36,9^\circ$ autour de l'axe $[001]$, plan du joint (310)). La structure du joint de grains dans le bicristal purifié selon la procédure décrite dans le § 1.1.1 constitue l'état de référence pour les études des joints dans les bicristaux carburés. Il est important de souligner à nouveau que, d'après nos simulations, dans les conditions d'observations utilisées, les atomes de carbone ne seront pas visibles sur les micrographies de MEHR. Une éventuelle ségrégation intergranulaire de cet élément ne sera donc perceptible que par le changement des positions des atomes de molybdène par rapport à celles dans le joint exempt de carbone, si ces déplacements sont supérieurs à 0,01 - 0,02 nm qui représente la limite de sensibilité des mesures.

Les observations de l'intérieur des grains se sont révélées aussi très intéressantes pour interpréter les phénomènes intergranulaires. Ainsi, il nous a semblé justifié de leur consacrer un paragraphe (5.3.3.1).

5.3.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

De la qualité de cette étape du travail dépend la possibilité de mener les observations et ensuite d'interpréter les images des structures observées. La préparation des échantillons se compose des étapes suivantes :

- 1 - découpe de tranches d'épaisseur de 0,3 mm perpendiculairement à l'axe de flexion du bicristal à l'aide d'une tronçonneuse de précision,
- 2 - purification (§ 1.1.1) ou purification et carburation (§ 1.1.2) des échantillons,
- 3 - découpe par électroérosion des pastilles de diamètre 3 mm, avec le joint de grains positionné sur le diamètre,
- 4 - pré-amincissement de la partie centrale des lames à l'aide d'un appareil de meulage concave ("dimpler"),
- 5 - amincissement électrolytique des deux côtés de la lame dans un mélange d'acides perchlorique (5%) et acétique jusqu'à l'apparition d'un trou (cellule Struers),
- 6 - si le trou n'intercepte pas le joint, poursuite de l'amincissement dans de l'acide sulfurique jusqu'à l'obtention des bonnes conditions d'observation du joint.

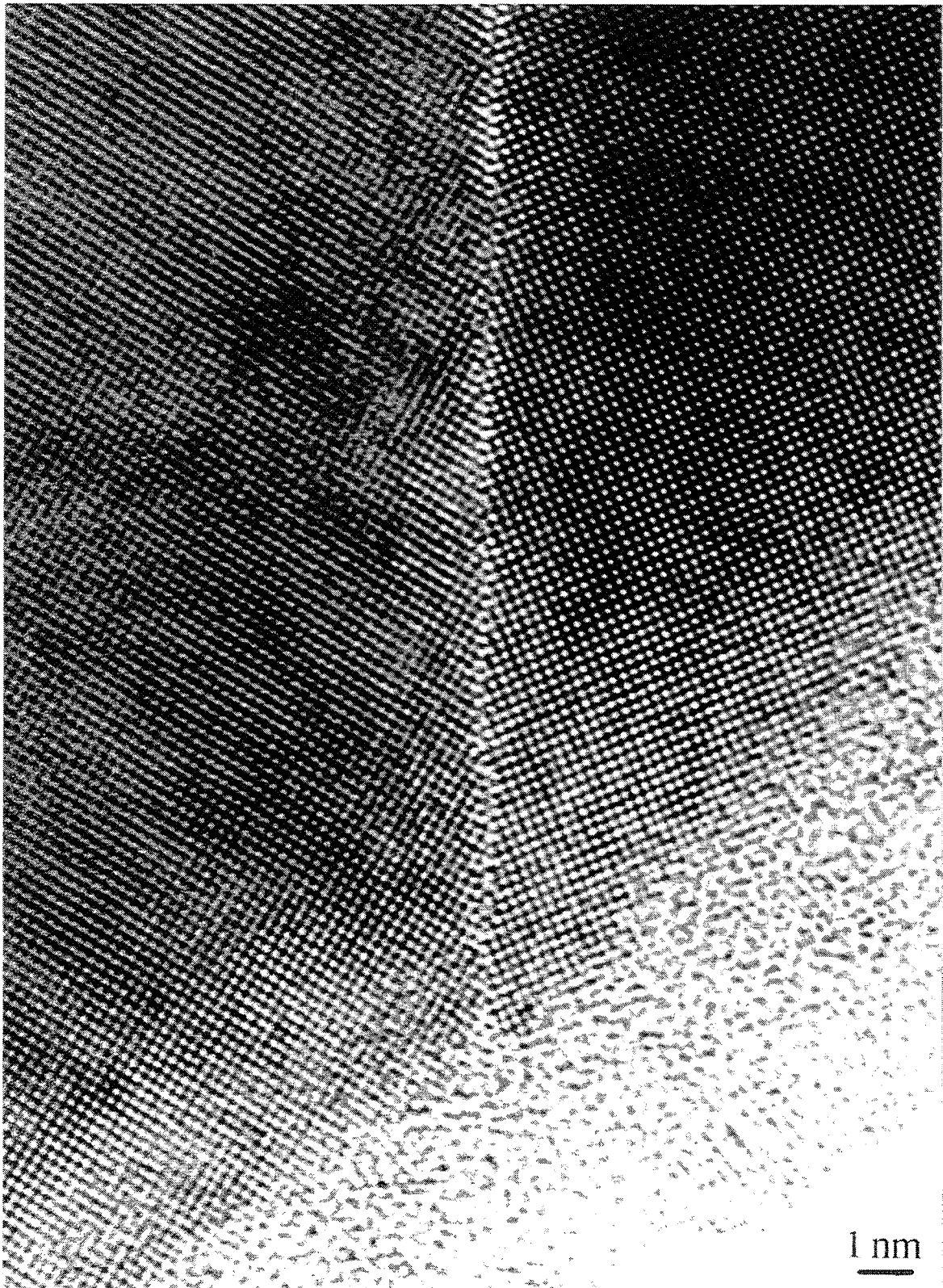


Figure 5.3 Joint pur $\Sigma = 5$ (013) dans le molybdène.

Le joint est proche de la coïncidence exacte. Quelques marches sont présentes le long de ce joint, vraisemblablement associées à des dislocations secondaires qui accommodent l'écart à la coïncidence.



Figure 5.4 Diagramme de diffraction électronique de la structure présentée sur la figure 5.3. Les flèches indiquent le dédoublement des taches de diffraction (210).

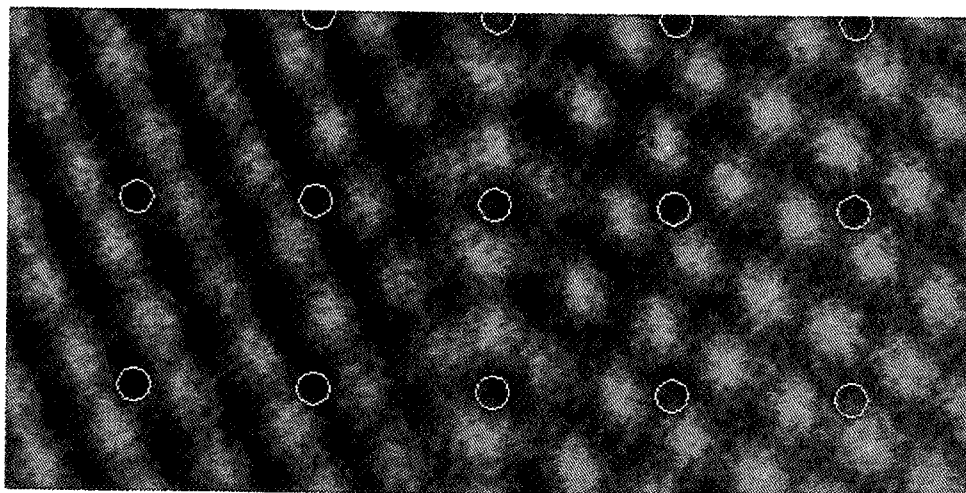


Figure 5.5 Projection du réseau de coïncidence $\Sigma = 5$ déterminé d'après l'image d'une petite facette du joint en position exacte de coïncidence, les positions atomiques étant noires dans les conditions expérimentales utilisées.

5.3.2 JOINT DE GRAINS DANS LE BICRISTAL PURIFIÉ

Les images de haute résolution de la structure de l'intérieur des grains d'un bicristal purifié correspondent parfaitement aux images simulées, dans les conditions expérimentales utilisées. En particulier, aucun précipité ni inclusion n'est visible.

La structure du joint $\Sigma = 5$ à l'état pur a pu être observée sur une longueur de plus de 200 nm (cf. figure 5.3). Les dimensions importantes de la plage d'observation permettent de déceler d'éventuels variantes du motif (013) constituant ce joint (§ 3.3.1). En particulier, des marches sont présentes le long du joint, qui rendent compte de la légère déviation par rapport à la coïncidence exacte et de la position asymétrique du joint. Les observations de la figure 5.3 ont été réalisées avec une défocalisation $\Delta z = -65$ nm : les positions atomiques sont alors représentées en blanc. La désorientation du joint a été mesurée soit sur le diagramme de diffraction électronique (figure 5.4), soit sur le diffractogramme numérique de l'image. Elle est très proche de la coïncidence exacte ; un dédoublement des taches de diffraction (210) (montré à l'aide des flèches sur la figure 5.4), qui sont normalement en position de coïncidence (c'est à dire confondues), indique un écart de $1,87^\circ$ de la coïncidence exacte. Il faut remarquer que l'angle de désorientation fluctue légèrement autour de la position de coïncidence, à cause de la présence au sein des deux cristaux d'un réseau de sous-joints.

A l'aide du logiciel de traitement d'images "SEMPER", il est possible de digitaliser et de traiter l'image expérimentale. Ainsi, on peut déterminer le réseau de coïncidence en ajustant au mieux, sur l'image de chaque grain, un réseau carré correspondant à la projection du réseau du molybdène. Ces deux réseaux sont étendus sur toute l'image. Un programme détermine alors les positions qui sont en coïncidence avec une précision de 0,015 nm ; celles-ci sont représentées par les cercles sur la figure 5.5. Sur cette image, prise à une défocalisation $\Delta z = +30$ nm, les positions atomiques sont noires ; l'image correspond à une petite facette en position symétrique, très proche de la coïncidence exacte. L'application du même traitement sur les points blancs de l'image conduit également à un réseau de coïncidence, mais dont aucun plan simple ne coïncide avec le plan du joint, ce qui n'est pas correct. C'est une vérification supplémentaire de la représentation des colonnes atomiques par des points noirs. Il faut également remarquer que le réseau ainsi déterminé est une projection du réseau tridimensionnel de coïncidence.

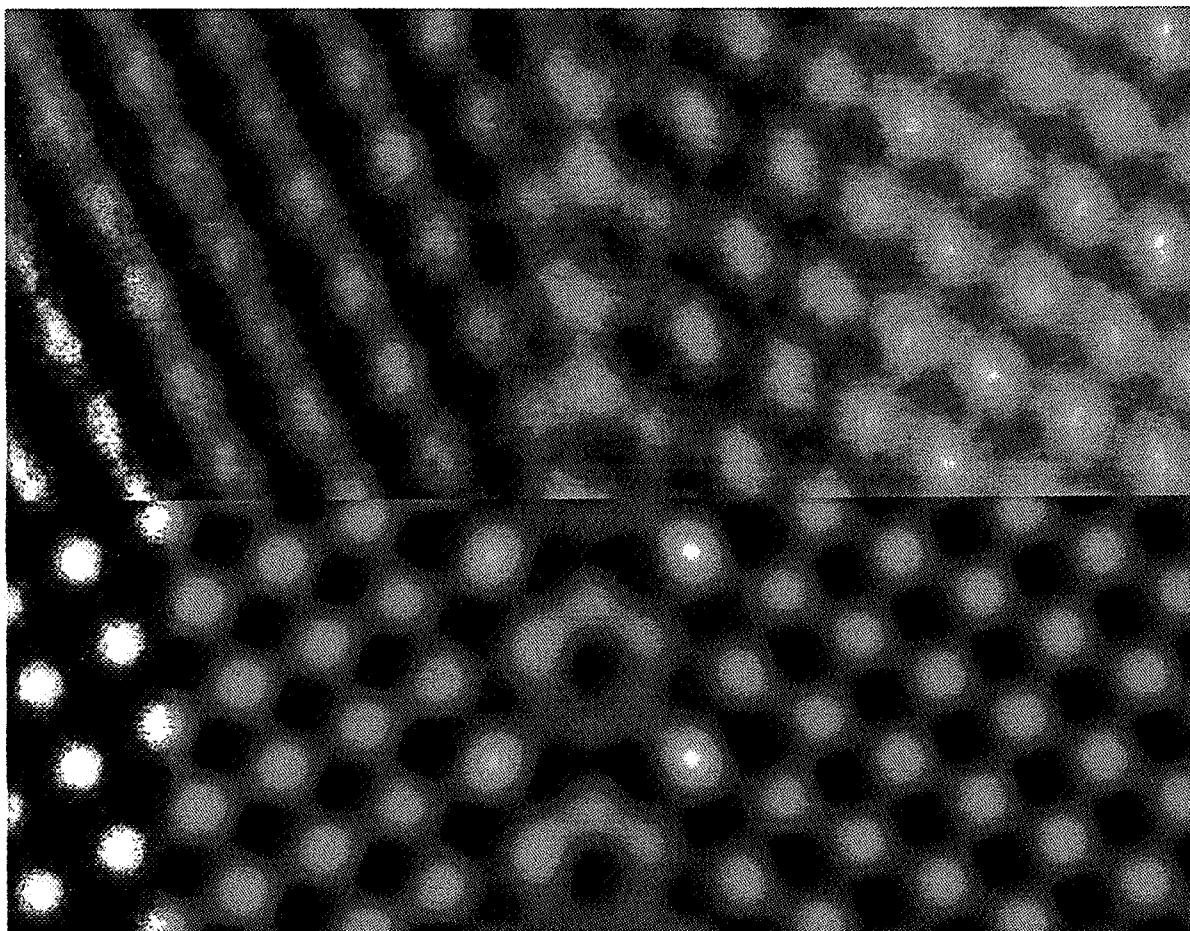


Figure 5.6 Comparaison de l'image expérimentale du joint $\Sigma = 5$ (en haut) avec celle obtenue à l'aide de simulation d'image à partir du fichier des positions atomiques du joint pur (figure 3.11) (en bas).

Comparaison avec l'image simulée

Pour une épaisseur d'échantillon estimée à 9,4 nm et une défocalisation $\Delta z = +30$ nm mesurée sur le diffractogramme, l'image du joint $\Sigma = 5$ a été simulée à l'aide du programme EMS (§ 5.2). L'objet cristallin de départ a été construit à partir du fichier des positions atomiques de la structure du joint $\Sigma = 5$ d'énergie minimale (1206 mJ/m², tableau 3.3, figure 3.11) relaxée à l'aide du potentiel EAM (chapitre 3). Pour cette structure du joint, il n'y a pas de translations rigides d'un grain par rapport à l'autre. La comparaison visuelle entre les images expérimentale et simulée présentée sur la figure 5.6 montre un bon accord.

Une image simulée à partir du fichier des positions atomiques du joint $\Sigma = 5$ relaxé avec le potentiel Finnis - Sinclair [28] présentant de faibles translations rigides (0,03 nm dans la direction perpendiculaire au plan du joint et 0,01 nm dans la direction parallèle au plan du joint) est également en bon accord avec l'image observée. Il est alors évident que d'aussi faibles translations rigides (de l'ordre de quelques centièmes de nm) ne seront pas détectables par les observations au MEHR. Il n'est pas alors possible de différencier les structures du joint $\Sigma = 5$ simulées avec notre potentiel EAM ou celui de Finnis et Sinclair [28], comme nous l'avions espéré dans la conclusion du chapitre 3. La raison de cette impossibilité provient de la présence de "bruit" dans les images qui limite la précision avec laquelle les positions atomiques peuvent être déterminées à environ 0,02 nm [107].

5.3.3 OBSERVATION DES BICRISTAUX CARBURÉS

A cause de la faible quantité de matériau dont nous disposions et étant donné que le taux de réussite de la préparation de bonnes lames minces n'est pas très important, nous étions contraints de choisir un nombre limité de traitements de carburation sur des échantillons destinés à être observés au MEHR.

Le choix s'est porté d'abord sur deux concentrations intergranulaires de carbone : $C_j = 0,3$ et $C_j = 0,9$, calculées d'après l'hypothèse de la ségrégation sur une couche de chaque côté du plan du joint (§ 1.3.1). Le dopage en carbone a été effectué à 2400 K et suivi par un refroidissement produit par simple coupure du chauffage du support des échantillons. Ainsi, la concentration de carbone dans le volume de ces échantillons s'élève respectivement à 260 et 800 ppm at. ; les concentrations intergranulaires de carbone mesurées à l'ambiante sont la somme de la concentration à la température de traitement (2400 K) et de l'enrichissement pendant le refroidissement (§ 1.3.3 et 1.3.4). A la suite de ces traitements, la surface du joint de grains observée au MEB se révèle lisse et brillante, sans aucune trace de précipités, comme celle du joint pur (figure 1.21).

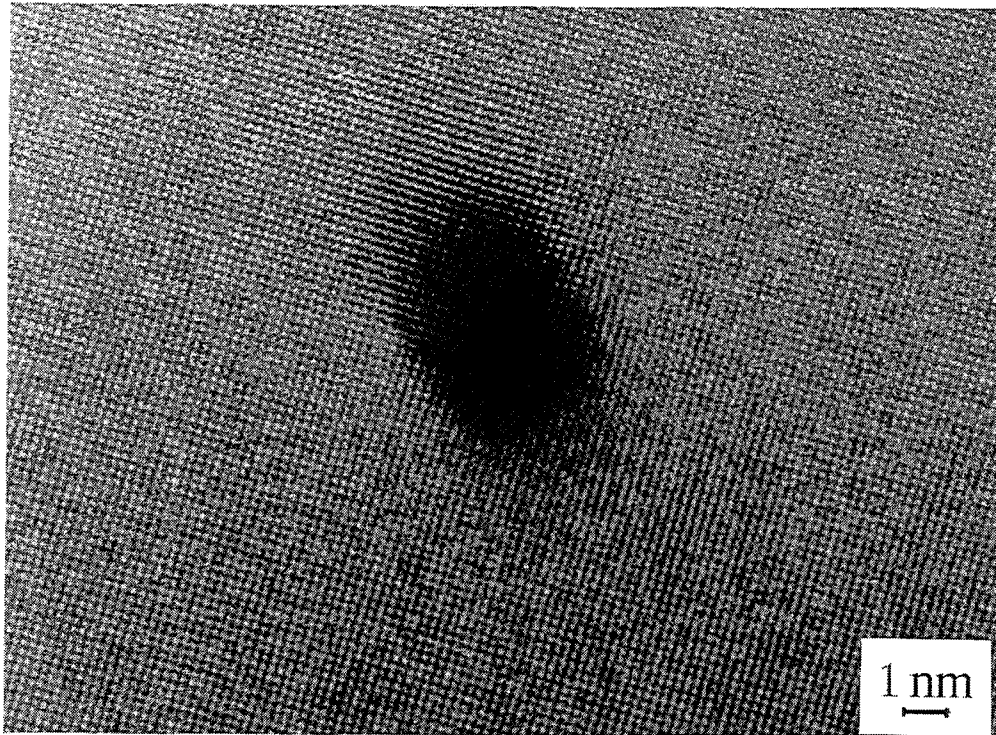


Figure 5.7 Petit précipité à l'intérieur d'un grain d'un échantillon carburé pour $C_v = 8,8 \cdot 10^{-5}$.

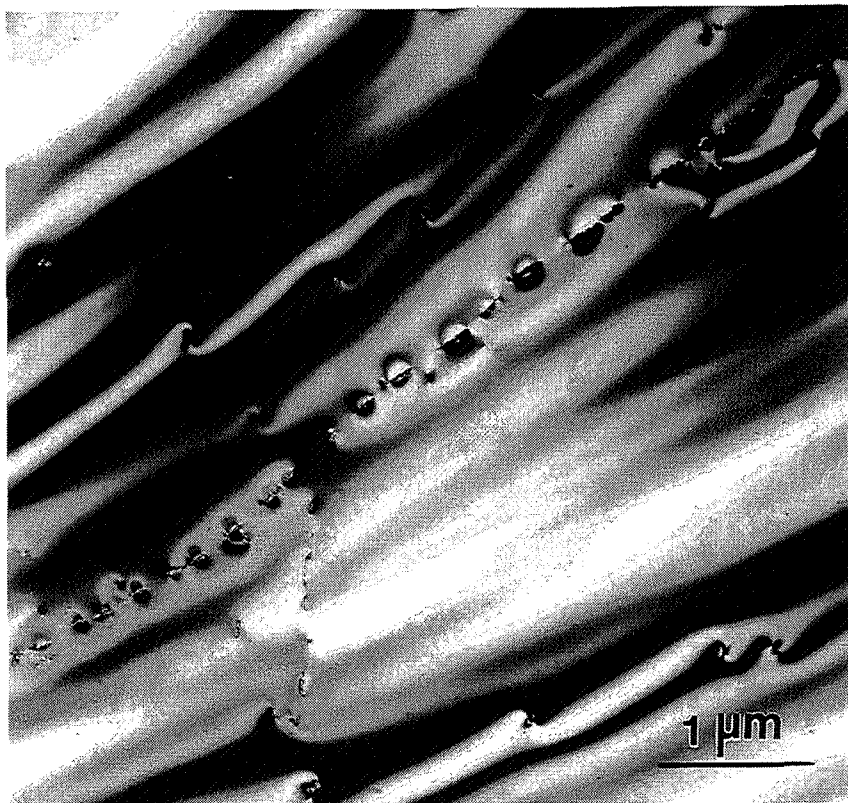


Figure 5.8 Sous-joint à l'intérieur de l'un des deux cristaux.

Un contraste de déformation anormalement important révèle la présence de précipités sur les dislocations constituant le sous-joint.

La troisième famille d'échantillons a été carburée à 2400 K pour une concentration de carbone en volume beaucoup plus importante (2480 ppm at.). Pendant le refroidissement, une précipitation intergranulaire survient : les observations au MEB de la surface de joints de grains rompus révèlent l'existence de précipités sous forme de "plumes" (figure 1.25.b).

Enfin le quatrième lot d'échantillons a subi un traitement de carburation à 1650 K qui a conduit à 140 ppm at. de carbone dans le volume. Les précipités intergranulaires (ou les traces de leur déchaussement) visibles au MEB apparaissent sous forme d'aiguilles (ou de sillons allongés) (figure 1.26). L'analyse du diagramme de phase du système molybdène - carbone (figure 1.3) indique que la limite de solubilité a été atteinte pendant la carburation (c'est-à-dire à 1650 K).

5.3.3.1 Intérieur des grains

Dans les échantillons contenant une concentration intergranulaire modérée de carbone ($C_j = 0,3$), nous avons observé des zones de contraste sombre à l'intérieur des grains, de taille 4 à 5 nm (figure 5.7). Le contraste observé semble correspondre à un centre de dilatation ou de compression (contraste caractéristique en "aile de papillon").

De plus, une image de microscopie à transmission conventionnelle prise sur un sous-joint montre un très fort contraste de déformation étendu autour de chaque dislocation (figure 5.8). Ce contraste semble être trop important pour être attribué au champ de contrainte des dislocations seules. Celles-ci peuvent être des sites privilégiés pour la précipitation. Il est alors possible que la zone sombre présentée sur la figure 5.7 corresponde à un précipité. Comme nous le verrons plus loin, il peut s'agir d'une aiguille parallèle à la direction [310] qui est peu inclinée par rapport à la normale au plan image (001) : par conséquent l'aiguille est vue par le bout. Il peut aussi être question d'un germe qui, avec l'augmentation de la teneur en carbone, pourra croître dans le plan (001).

Avec l'augmentation de la concentration en carbone dans le volume, on voit de plus en plus souvent, dans les images, des précipités dont la projection sur le plan image a la forme d'une aiguille. Dans l'échantillon contenant 2480 ppm at. de carbone dans le volume, de nombreux précipités d'épaisseur 4 à 5 nm et de longueur au moins 40 à 50 nm sont présents (figure 5.9). Grâce à une microanalyse de rayons X, nous nous sommes assurés que ces précipités ne contiennent pas d'autre élément que le molybdène (le carbone est un élément trop léger pour être détecté avec l'appareil utilisé). La preuve qu'il s'agit bien de carbures pourrait être donnée par une analyse en pertes d'énergie d'électrons (EELS). Toutefois les pics d'absorption du molybdène (M_{4-5}) et du carbone (K) sont partiellement superposés et une procédure spéciale d'ajustement par moindres carrés est nécessaire [108]. La taille importante permet une identification cristallographique de ces précipités intragranulaires, appelés MoC_x .

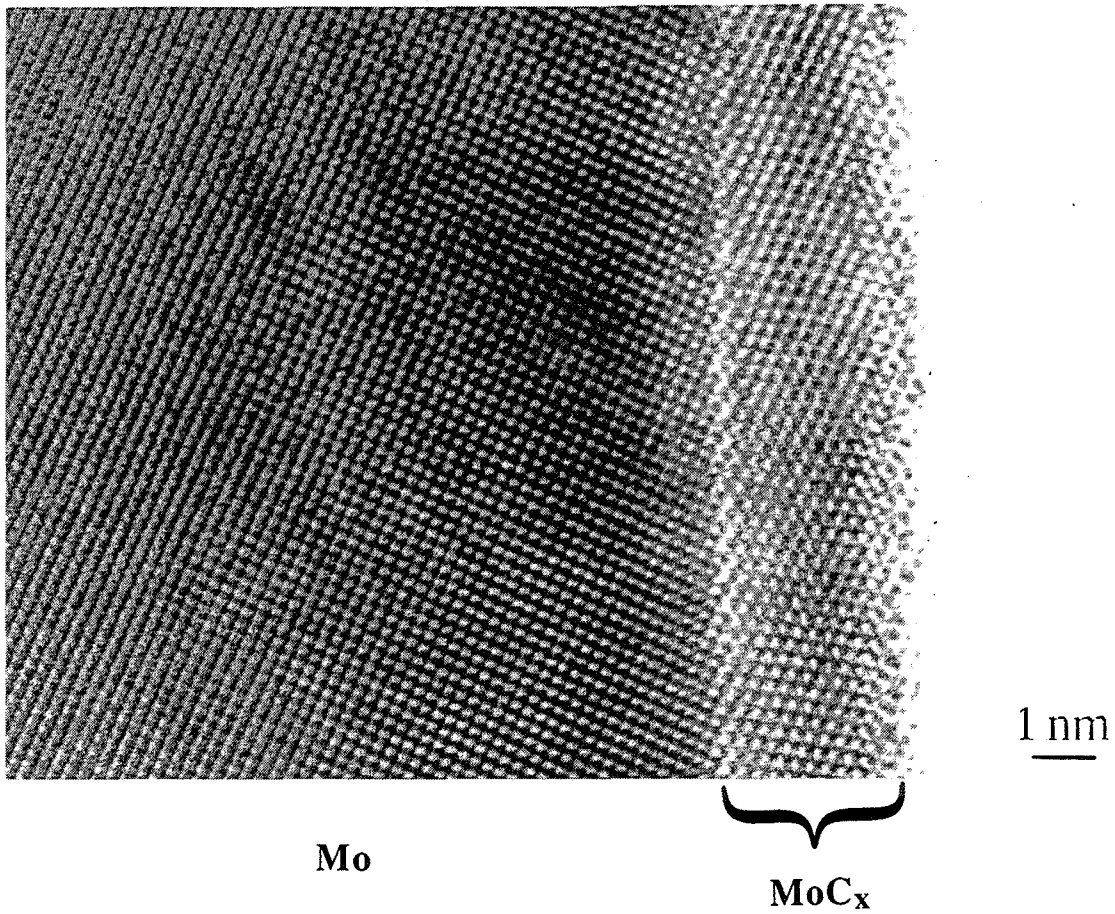


Figure 5.9 Précipité MoC_x à l'intérieur de grain.

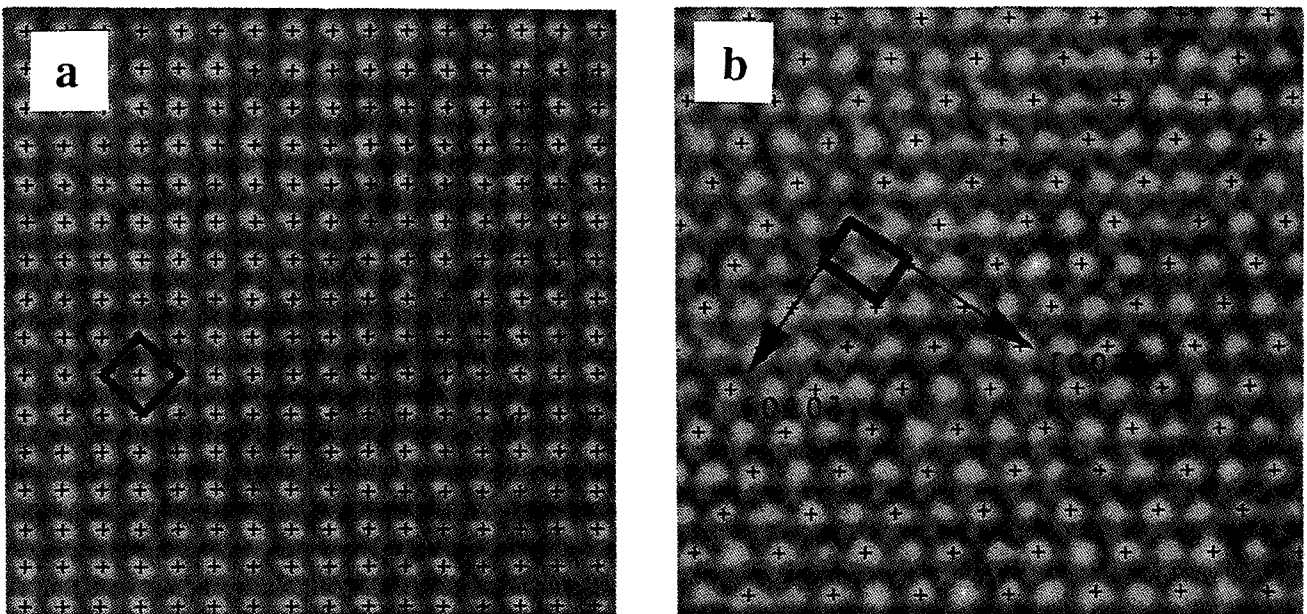


Figure 5.10 Réseaux raffinés du Mo (a) et du carbure MoC_x (b) en projection [100] ; les croix représentent les positions atomiques déterminées par le programme de traitement d'image d'après les images expérimentales.

Détermination de la structure des précipités intragranulaires MoC_x

Bien que les images de haute résolution (figure 5.9) semblent indiquer une structure cfc observée en projection $\langle 011 \rangle$, une analyse précise de ces images révèle des différences notables par rapport à la structure cubique. Pour mettre en évidence ces différences, le processus suivant a été adopté. A partir d'un même cliché, des sous-images du molybdène pur et du carbure ont été digitalisées à l'aide d'une caméra CCD, puis transférées dans le logiciel SEMPER. Un premier traitement est destiné à corriger les images de la distorsion (connue) de la caméra. Un programme de raffinement de réseau détermine ensuite la position des maxima d'intensité sur les images, puis le réseau lui-même est déterminé par une procédure de moindres carrés (figure 5.10). A partir du réseau raffiné du molybdène en projection $[001]$, le réseau du carbure peut alors être mesuré. Les résultats font ainsi apparaître une légère tétragonalité ; les modules des vecteurs de base de la maille sont alors :

$$A = 0,406 \text{ nm} \quad B = C = 0,4318 \text{ nm}$$

La faible taille des précipités ne permet pas d'appliquer une autre méthode (par exemple la diffraction de rayons X) de détermination des paramètres de maille.

Les clichés de diffraction en orientation du molybdène (001) (figure 5.11.a) et (011) (figure 5.11.b) sont des preuves incontestables de la structure quadratique des précipités de carbure intragranulaires.

Les phases de ce type, qui semblent correspondre à MoC_x , ont été observées dans le système molybdène - carbone. Il s'agit de phases à part entière, dont les conditions d'élaborations diffèrent considérablement des nôtres. Kikuchi et Nagakura [109] indiquent l'existence de la structure cubique à faces centrées du molybdène dans laquelle les atomes de carbone n'occupent que certains sites octaédriques. Ils estiment la composition chimique du carbure MoC_x à $x = 0,49 \pm 0,03$ et le paramètre de la maille à $0,425 \pm 0,001 \text{ nm}$. Clougherty et coll. [110] signalent l'existence d'une structure cubique à faces centrées de molybdène où tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de carbone (structure NaCl). De cette façon, il s'agit de monocarbure de molybdène (MoC) de paramètre $a = 0,427 \text{ nm}$.

Nous proposons pour le carbure MoC_x une structure cubique à faces centrées légèrement déformée. Il semble plus approprié de décrire cette maille à partir de la maille cubique centrée du molybdène pur, car un parallèle étroit peut être fait avec la transformation cubique centrée \rightarrow quadratique observée dans le système fer - carbone. La maille élémentaire a alors pour paramètres :

$$a = 0,3053 \text{ nm} \quad c = 0,406 \text{ nm}$$

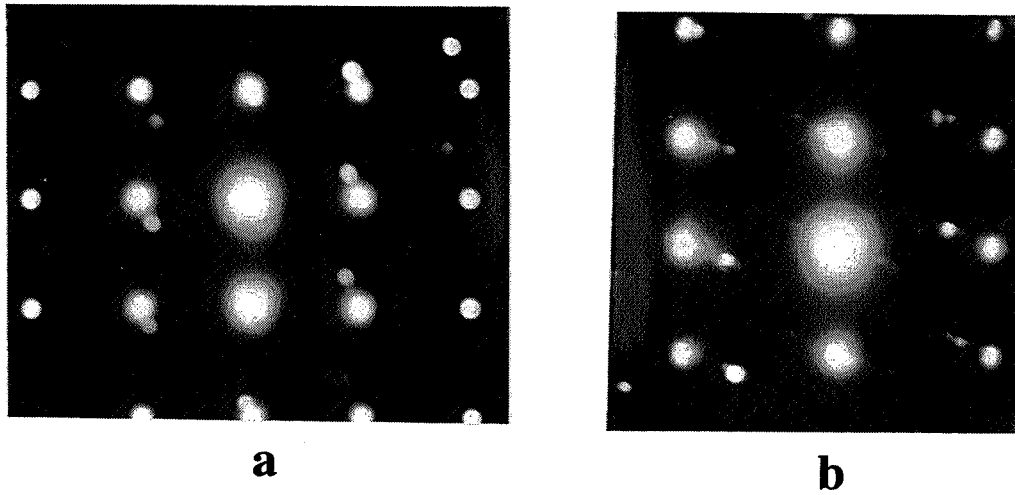


Figure 5.11 Clichés de diffraction de MoC_x en orientation du molybdène :

- a. (001),
- b. (011).

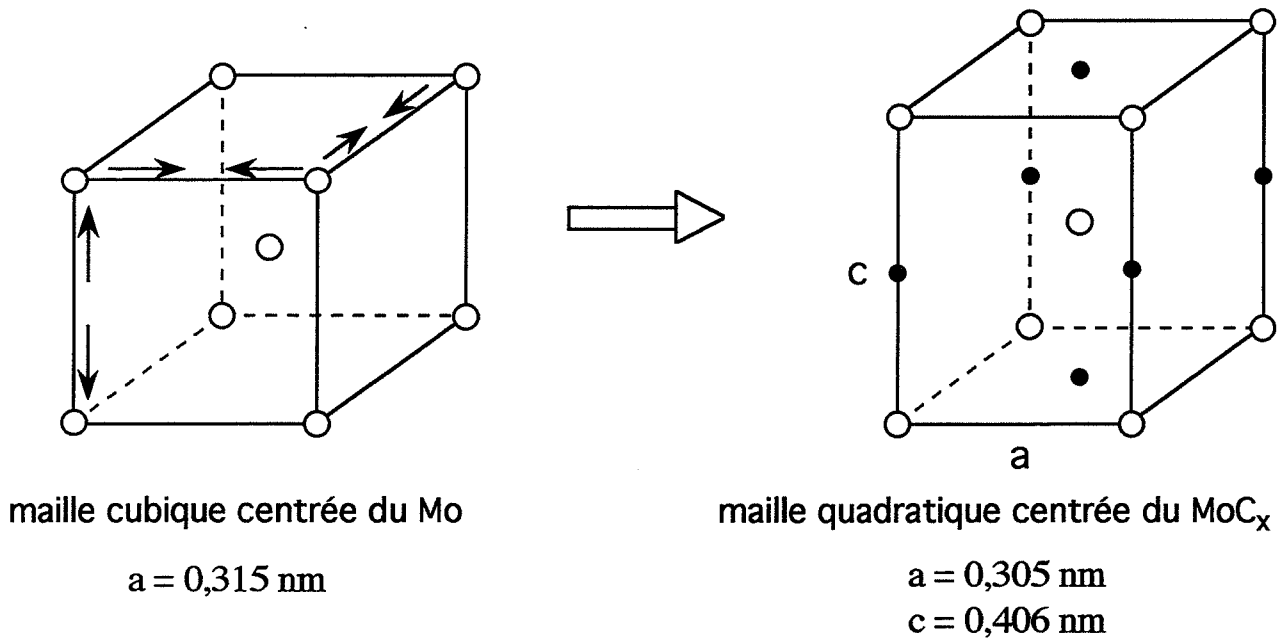


Figure 5.12 Transformation de la maille cubique centrée du Mo en maille quadratique centrée du carbure MoC_x .

Les atomes de carbone sont alors sur les sites octaédriques situés au milieu des arêtes parallèles à c et au centre des faces (001) (figure 5.12). Le remplissage progressif de ces sites provoque la transformation quadratique, car les deux atomes de Mo en premiers voisins le long de l'axe c ont tendance à être repoussés, alors que les quatre atomes de Mo situés dans les directions $\langle 110 \rangle$ (2^{èmes} voisins) sont légèrement attirés [111]. Ce remplissage progressif des sites octaédriques provoque une variation linéaire des paramètres a et c de la maille [112]. Une variation identique à celle donnée pour le système Fe-C peut être proposée pour Mo-C, avec comme points de référence : concentration en carbone $x = 0$ et $a = c = 0,314$ nm d'une part, et d'autre part $x \approx 0,5$ avec $a = 0,300$ nm $c = 0,425$ nm [112] (figure 5.13). Les paramètres déduits de l'analyse des images de haute résolution peuvent être portés sur ce diagramme donnant ainsi une estimation de la concentration en carbone $x \approx 0,4$.

Une autre méthode d'estimation de la stoechiométrie de ce carbure peut être envisagée à l'aide des simulations d'image en faisant varier le taux de remplissage des sites octaédriques par les atomes de carbone de $x = 0$ à $x = 1$. Dans les conditions d'observation (épaisseur 6 à 15 nm, défocalisation -50 à -120 nm), nous constatons que les atomes de carbone ne donnent pas de contribution significative au contraste d'image jusqu'à $x = 0,5$; par contre, un taux d'occupation $x = 1$ de ces mêmes sites entraîne une variation du contraste qui n'est pas en accord avec les images expérimentales, ce qui forcément indique que x doit être inférieur à 0,5.

Dans l'échantillon carburé à 1650 K pour 140 ppm at. de carbone dans le volume, on retrouve le même type de précipités et leur taille est encore plus importante. Si on considère les conditions expérimentales, il en résulte que les carbures MoC_x observés dans cet échantillon se forment à la température de carburation (§ 1.1.2). Pour les autres échantillons décrits précédemment, il peut en être de même. Toutefois l'apparition et l'enrichissement de cette phase pendant le refroidissement nous semblent plus probables.

A notre connaissance, la structure des carbures intragranulaires de type quadratique n'a pas encore été observée avant nous dans le réseau du molybdène. Dans la bibliographie, on trouve des résultats d'observations au MET de carbures Mo_2C de structure hexagonale [113, 114], que nous n'avons jamais mis en évidence dans les grains de nos échantillons, sans doute à cause des différentes conditions de carburation que les échantillons ont subies. Contrairement à nos traitements, ceux décrits dans la bibliographie [113, 114] conduisent à des teneurs en carbone qui dépassent largement la limite de solubilité déterminée par Rudman [36] (figure 1.3).

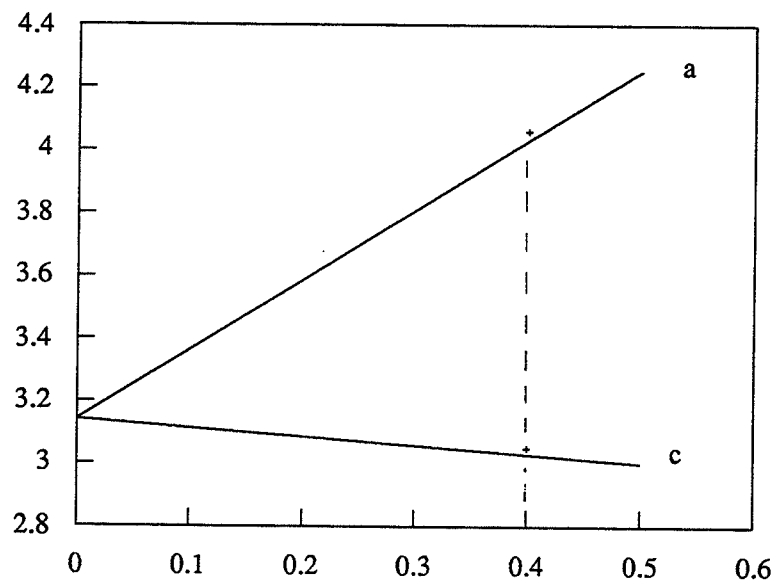


Figure 5.13 Paramètres de la maille quadratique de MoC_x en fonction de la concentration en carbone. Les deux croix représentent les paramètres a et c déterminés d'après les images expérimentales en appliquant la procédure décrite dans le texte.

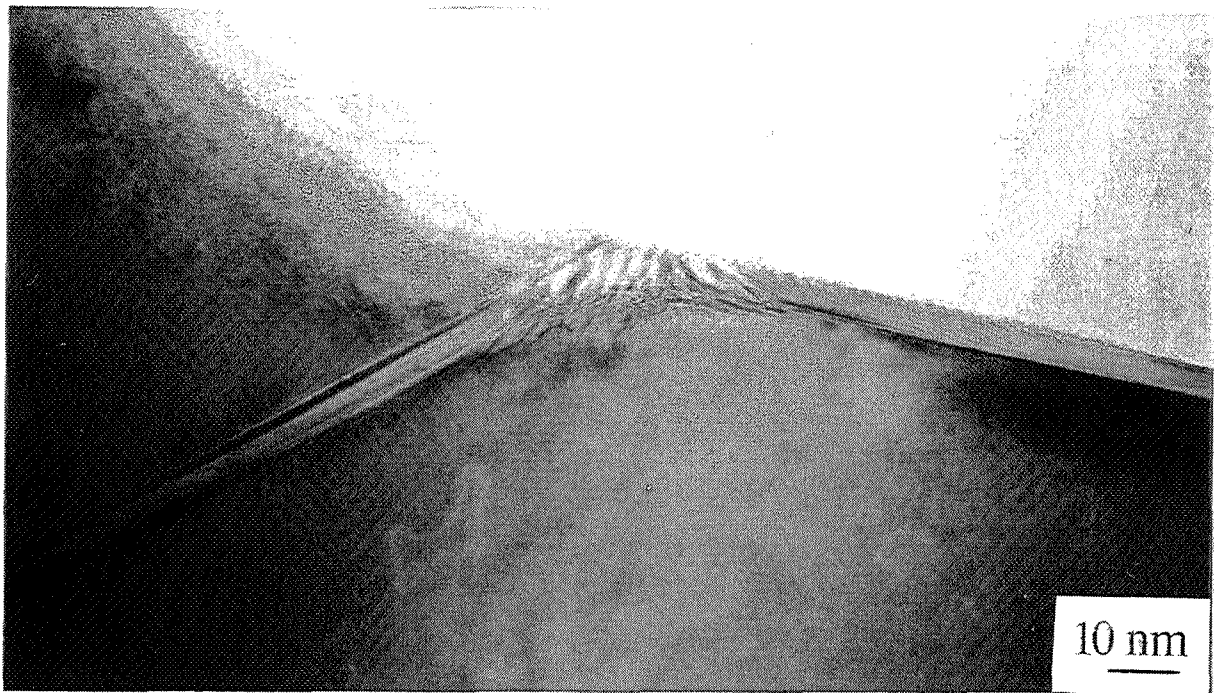


Figure 5.14 Deux aiguilles de MoC_x dans le plan (100), orientées selon les directions [013] et [031].

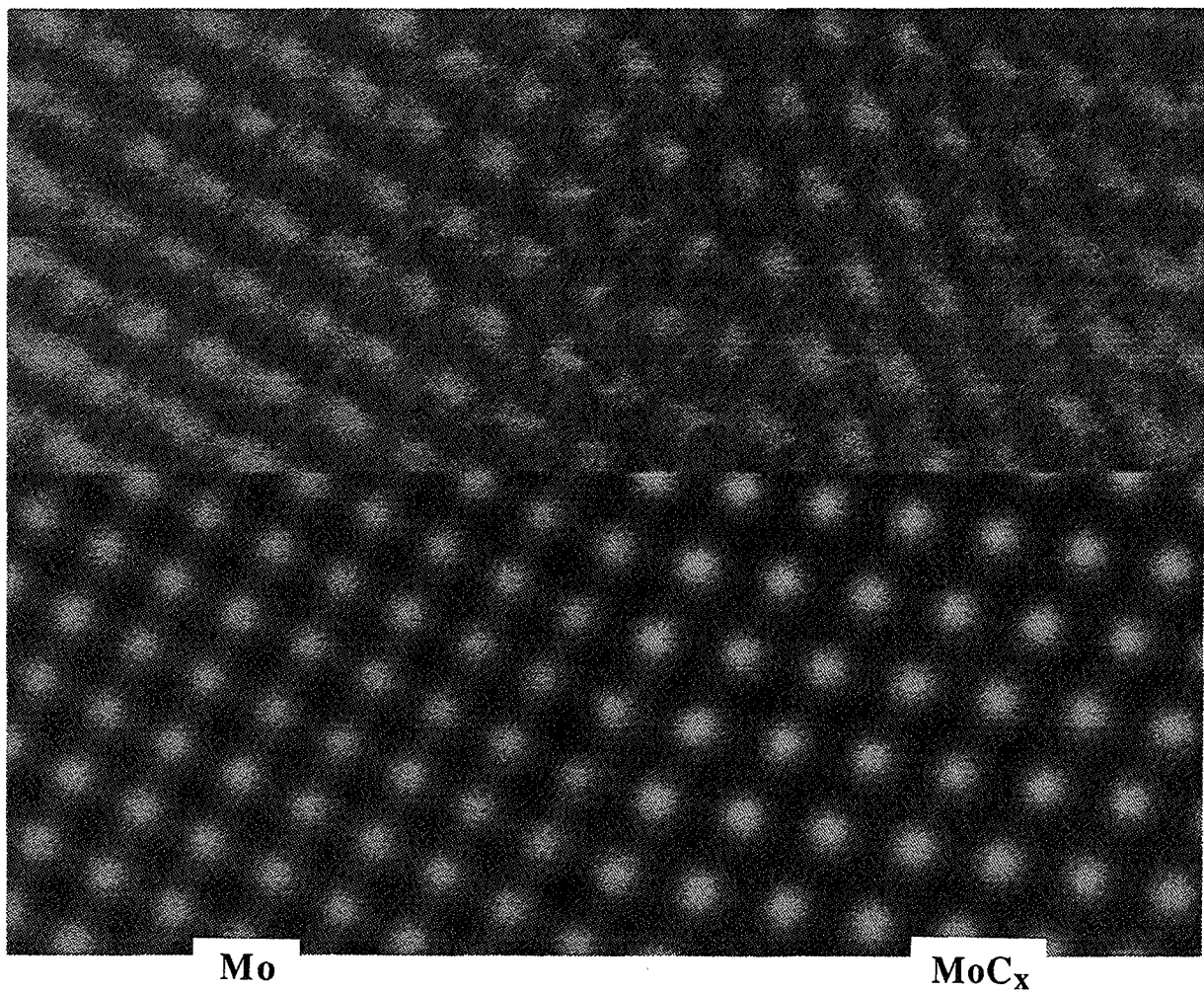


Figure 5.15 Interface Mo - MoC_x, comparaison de l'image expérimentale (en haut) et simulée (en bas).

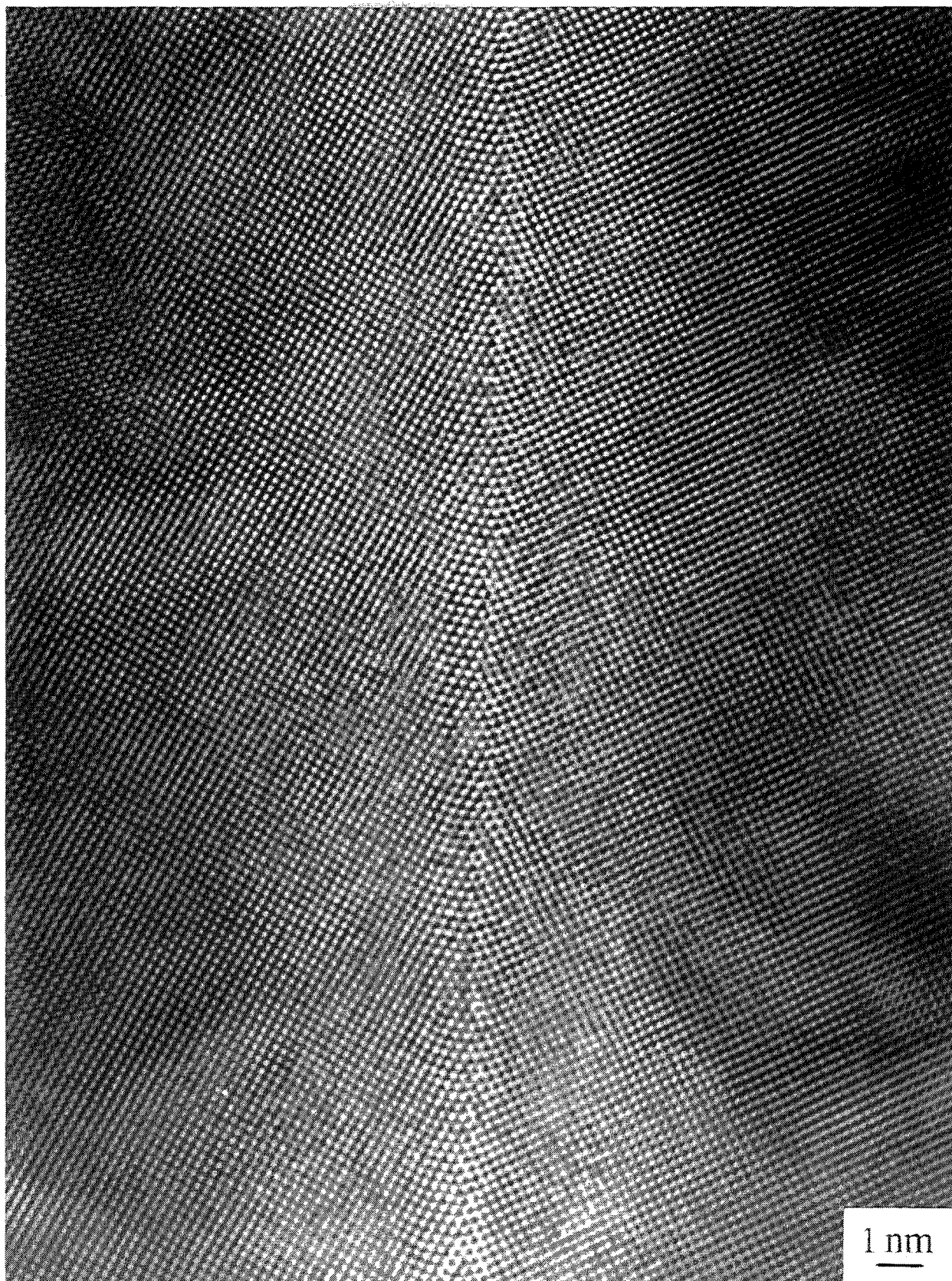


Figure 5.16 Carbure MoC_x au joint $\Sigma = 5$.

Interface Mo - MoC_x

L'étude de l'interface molybdène-précipité MoC_x conduit aux constatations suivantes :

- le rapport entre la distance interplanaire d_{110} du molybdène et la distance d_{111} du précipité MoC_x vaut 0,9 (mesuré sur un diffractogramme), ces plans font un angle de 4° environ. Néanmoins l'interface est cohérente : pas de dislocations visibles sur de grandes longueurs. Parmi les interprétations de cette observation, la présence d'un gradient de composition ou d'une contrainte à l'interface semble plausible.
- le plan d'accolement est : (310) pour le molybdène et (301) pour le précipité MoC_x
- la relation d'orientation mutuelle s'écrit alors :

$$\begin{array}{l} [001]_{\text{Mo}} // [001]_{\text{MoC}_x} \\ (310)_{\text{Mo}} // (301)_{\text{MoC}_x} \end{array}$$

Du fait de la symétrie du système, cette relation d'orientation indique que plusieurs variantes d'orientation sont possibles. Deux d'entre elles ont été effectivement observées (figure 5.14), l'angle entre les deux précipités ($\theta = 37^\circ$) correspondant à un des angles possibles entre deux directions $\langle 310 \rangle$.

Nous avons construit un modèle géométrique de l'interface Mo-MoC_x qui a servi comme objet cristallin de départ pour le programme EMS (§ 5.2). L'image simulée est en très bon accord avec l'image expérimentale de l'interface (figure 5.15).

5.3.3.2. Précipitation et ségrégation aux joints de grains

En s'appuyant sur les analyses Auger et sur les observations au MEB, nous avons considéré les joints de grains dans les bicristaux contenant 260 ou 800 ppm at. de carbone, refroidis de 2400 K, comme des joints avec une ségrégation respectivement moyenne ($C_j = 0,3$) et forte ($C_j = 0,9$). Les images de leurs structures obtenues au MEHR montrent l'existence en leur sein d'une phase mince et souvent continue (figure 5.16). La précipitation dite classique de Mo₂C a pu être observée dans les échantillons carburés à 1650 K pour une teneur en carbone égale à la limite de solubilité. Si dans ces échantillons, le carbone dans le volume est en équilibre avec celui au joint, on peut espérer que l'observation des parties de joint, libres de carbures, nous fournira des informations sur la ségrégation.

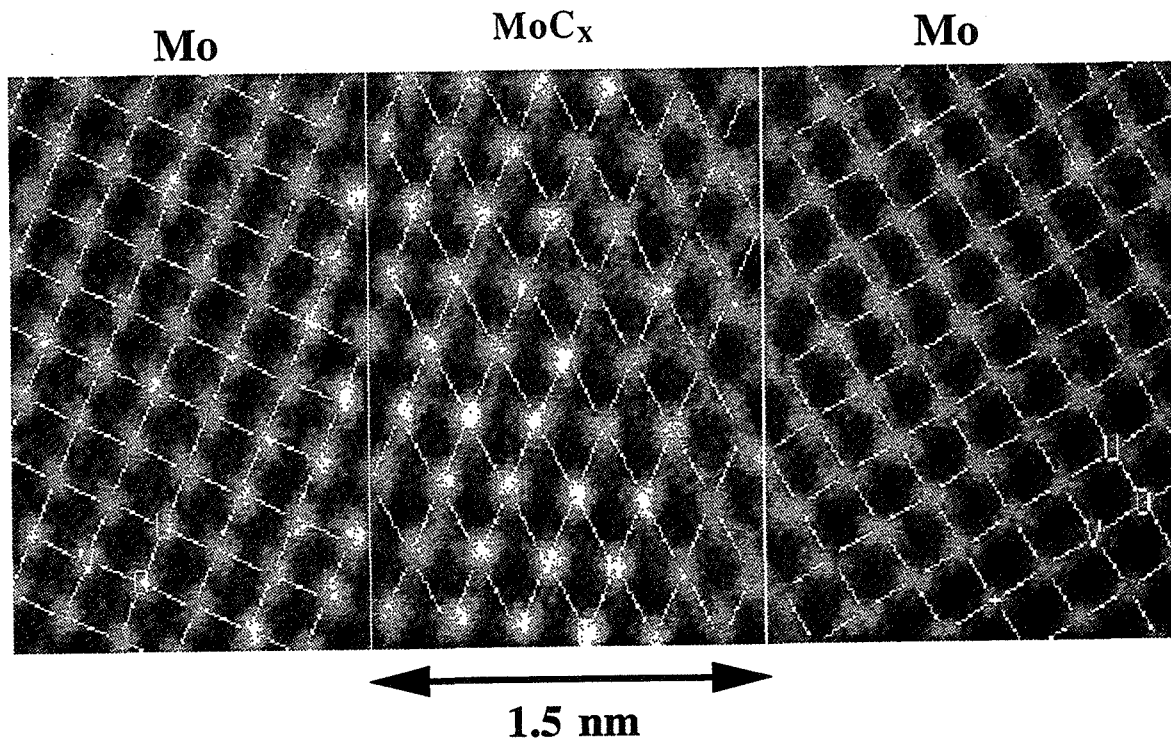


Figure 5.17 Réseaux cristallographiques de deux grains de molybdène et de carbure MoC_x rapportés sur l'image expérimentale de la figure 5.16.

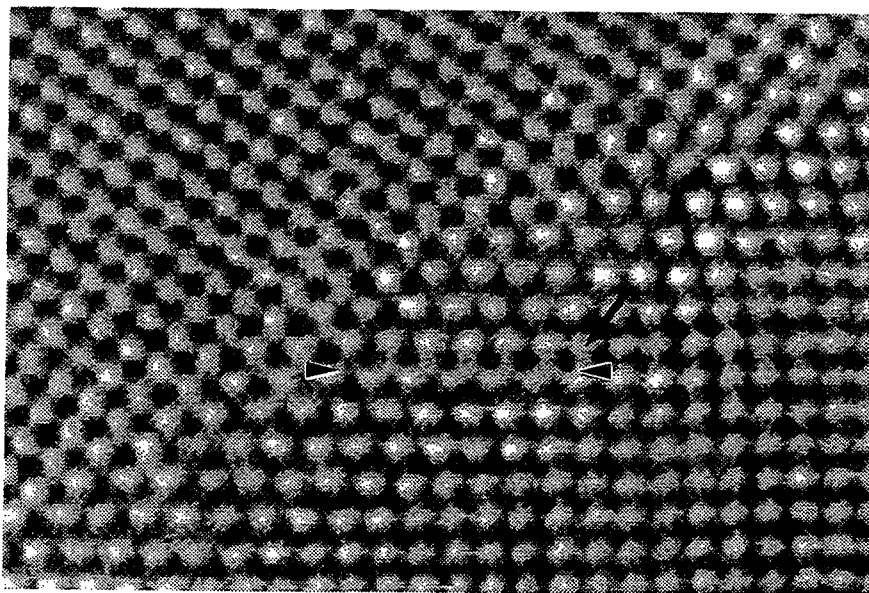


Figure 5.18 Dislocation sur l'interface Mo - MoC_x intergranulaire.

Phase mince

Elle couvre les joints de façon presque uniforme. Son épaisseur (d'environ 1nm) relativement constante le long du joint est nettement plus faible que l'épaisseur des précipités intragranulaires (4 à 5 nm), visibles dans le même plan (001). L'interface entre cette phase et les cristaux de molybdène n'est pas bien définie. L'identification cristallographique de la structure bien individualisée de cette couche révèle des analogies avec la phase intragranulaire MoC_x .

En moyennant les mesures, on peut dire que la maille élémentaire de la structure observée est quadratique centrée, avec un rapport c/a identique à celui de la phase intragranulaire. Toutefois, il faut signaler que les mailles sont souvent distordues, une maille pouvant être assez différente de sa voisine. Le réseau cristallin de la phase continue et celui des deux cristaux cubiques centrés du molybdène sont rapportés sur l'image expérimentale de MEHR (figure 5.17).

La relation d'orientation entre cette phase intergranulaire et l'un des cristaux (C1) est identique à celle trouvée pour la phase intragranulaire MoC_x . Par contre, pour l'autre cristal (C2), elle correspond à :

$$\begin{aligned} [100]_{\text{Mo}} // [100]_{\text{MoC}_x} \\ (110)_{\text{Mo}} // (020)_{\text{MoC}_x} \end{aligned}$$

Contrairement à la phase intragranulaire, la phase au joint $\Sigma = 5$ contient des dislocations (figure 5.18), qui semblent dissociées dans les plans (011) sensiblement parallèles aux plans (110) du réseau de C1. Leur distribution est presque périodique le long du joint, la périodicité étant de l'ordre de 7 nm.

La phase continue était aussi présente au joint $\Sigma = 5$ du bicristal carburé à 2400 K et contenant 2480 ppm at. de carbone dans le volume. Malgré nos attentes, nous n'avons pas vu de précipités qui pouvaient correspondre à ceux observés sur ce joint au MEB. Nous reviendrons sur ce problème dans le paragraphe 5.4.

Phase discontinue

Des précipités différents ont été observés au joint du bicristal carburé à 1650 K pour une concentration volumique de carbone s'élevant à 140 ppm at. . Par comparaison avec les observations au MEB (figure 1.26), les précipités qui sont visibles au MEHR correspondent probablement à ceux qui sont les plus petits et apparaissent entre les gros sillons (interprétés comme des traces de déchaussement d'une autre famille de carbures).

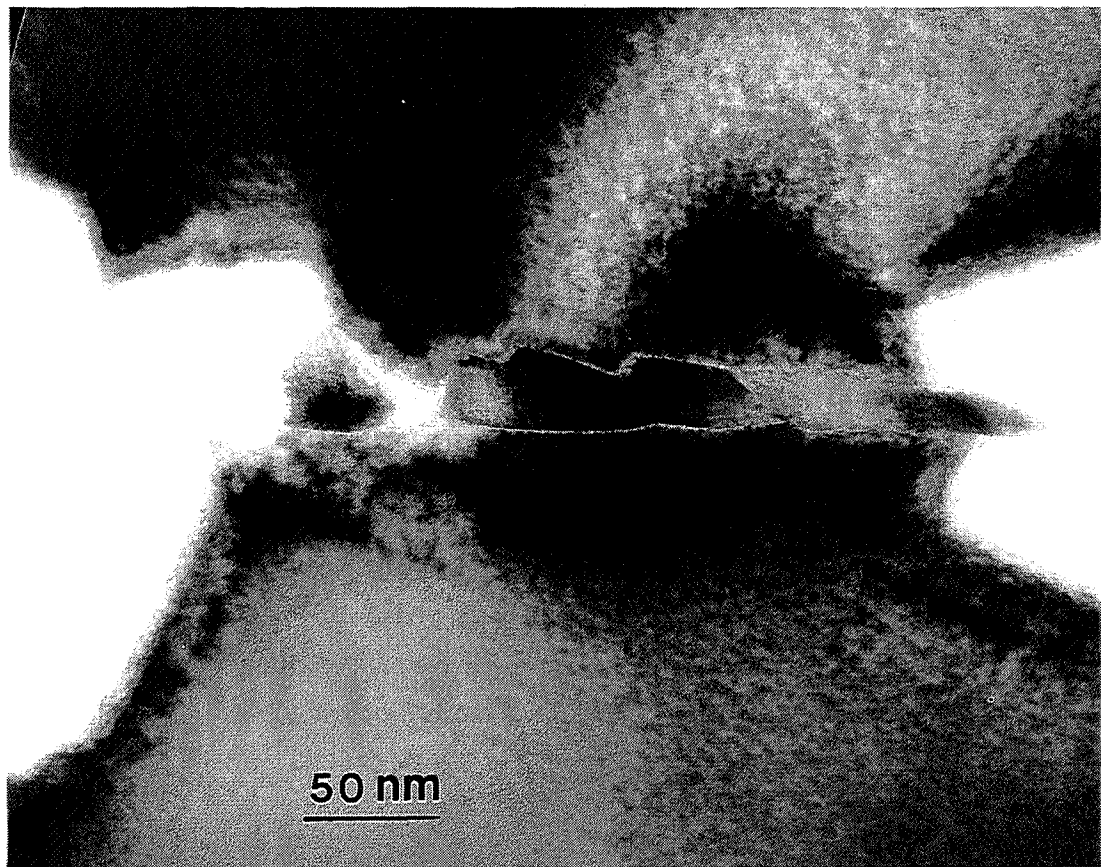


Figure 5.19 Précipité Mo₂C de structure hexagonale au joint $\Sigma = 5$.

Ces précipités bien individualisés sont répartis de façon assez homogène le long du joint (figure 5.19). Ils ont une forme caractéristique de triangle très allongé, le petit côté de ce triangle étant une facette pratiquement parallèle aux plans (110) du molybdène. Tous les précipités observés sont en position non symétrique par rapport au plan du joint, ce qui veut dire qu'une des deux interfaces carbure-molybdène correspond au plan du joint. Les observations menées le long d'un joint montrent que les précipités peuvent grossir avec la même probabilité dans un grain ou dans l'autre.

La structure hexagonale de ces précipités est confirmée par les relations angulaires entre les différents plans atomiques, ainsi que par la présence de fautes d'empilement parallèles aux plans de base. Les précipités sont observés selon la direction $[11\bar{2}0]$, l'axe c étant dans le plan de l'image. Les mesures des paramètres de la maille élémentaire ($a = 0,302$ nm et $c = 0,473$ nm) correspondent parfaitement au carbure de molybdène Mo_2C répertorié dans les fiches JCPDS sous le numéro 35-787. La présence de ce carbure sur le joint a été aussi confirmée par l'analyse avec des rayons X rasants sur l'appareil DOSOPHATEX [52] (cf. § 1.3.5).

L'axe c de ces précipités fait un petit angle (de l'ordre de 4°) avec la direction $\langle 110 \rangle$ du cristal de molybdène C1 (figure 5.20). La relation d'orientation entre C1 et le précipité est proche de :

$$\begin{aligned} [001]_{\text{Mo}} // [11\bar{2}0]_{\text{Mo}_2\text{C}} \\ (110)_{\text{Mo}} // (0001)_{\text{Mo}_2\text{C}} \end{aligned}$$

Cette dernière est connue sous le nom de relation de Pitsch et Schrader, qui a été observée dans le système ferrite / Mo_2C . L'interface entre le précipité et le grain C1 est rugueuse à l'échelle atomique, ce qui est dû à l'important désaccord paramétrique entre $(110)_{\text{Mo}}$ et $(0001)_{\text{Mo}_2\text{C}}$: pour cette raison, de nombreuses dislocations sont présentes.

Le carbure Mo_2C semble croître par un mécanisme de migration de la petite facette, qui est perpendiculaire à l'axe c (figure 5.21). La facette est semi-cohérente : des dislocations d'interface sont présentes pour accommoder la différence des paramètres de maille de la phase hexagonale et du molybdène. Sur l'image expérimentale, on trouve trois dislocations d'interface séparées par une distance légèrement supérieure à 15 distances entre les plans (110) du molybdène, soit 3,4 nm. La valeur théorique du rapport :

$d_{(0001)_{\text{Mo}_2\text{C}}} / d_{(110)_{\text{Mo}}} = 1,06$ correspond à une dislocation tous les 16 plans (110) du molybdène, ce qui est en très bon accord avec l'expérience.

La relation d'orientation avec le grain C2 (figure 5.20) s'écrit :

$$\begin{aligned} [001]_{\text{Mo}} // [11\bar{2}0]_{\text{Mo}_2\text{C}} \\ (110)_{\text{Mo}} // (10\bar{1}1)_{\text{Mo}_2\text{C}} \end{aligned}$$

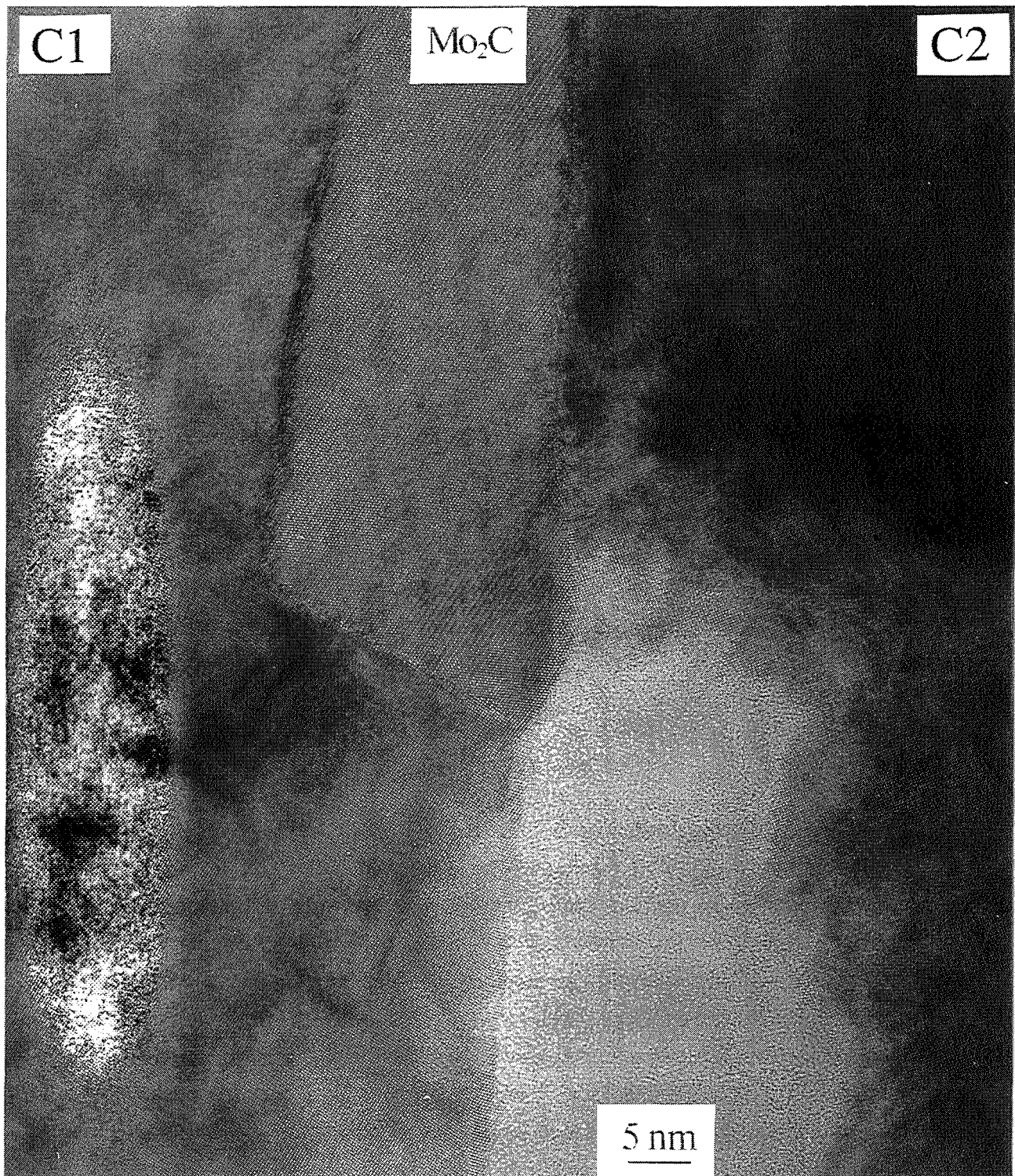


Figure 5.20 Précipité intergranulaire Mo_2C en agrandissement.

Le plan d'accolement est (310) pour le molybdène (qui coïncide avec le plan du joint) et $(21\bar{3}0)$ pour le précipité Mo_2C . Le désaccord entre $(110)_{\text{Mo}}$ et $(11\bar{2}0)_{\text{Mo}_2\text{C}}$ est inférieur à 2,5 % : ainsi l'interface est-elle presque cohérente.

Joint sans carbures

Ce n'est que dans l'échantillon carburé à 1650 K ($C_v = 140$ ppm at.), contenant des carbures intergranulaires Mo_2C , que des tronçons de joint entre les précipités ont pu être observés. La confrontation de l'image expérimentale avec les images simulées à partir du fichier des positions atomiques du joint pur d'énergie minimale (figure 3.11) révèle un très bon accord, ce que nous allons commenter dans le paragraphe 5.4.

Dans le même échantillon, une petite facette du plan (210) (figure 5.22), étant la deuxième variante du joint $\Sigma = 5$ (013), située entre deux marches (013), dans une zone ne contenant pas des carbures ne correspond pas à la structure d'énergie minimale prédite par les simulations (§ 3.3.1, figure 3.13). Plusieurs interprétations sont possibles : la facette n'est pas bien relaxée car elle apparaît entre deux parties de joint de plan différent ; la ségrégation du carbone provoque le changement de l'unité structurale de joint $\Sigma = 5$ (012).

5.4 INTERPRÉTATION DES OBSERVATIONS

Ségrégation "classique"

Les images expérimentales de la structure atomique du joint $\Sigma = 5$ (figure 5.16) qui, d'après les observations au MEB et les analyses Auger, étaient censées comporter une ségrégation en carbone ne correspondent pas à la définition classique de la ségrégation intergranulaire qui suppose que les atomes étrangers occupent des sites favorables sur une ou deux couches atomiques adjacentes au plan du joint. La phase continue observée s'étend sur au moins quatre distances interatomiques et sa structure (quadratique centrée) est nettement différente de la structure du molybdène, ce qui ne permet pas de la qualifier de ségrégation au sens classique du terme. Le dopage contrôlé en carbone pour une concentration intergranulaire inférieure à $C_j = 0,3$ n'était pas possible, à cause de la limite de détection, assez élevée, de cet élément par le spectromètre Auger et de l'importante dispersion des résultats des mesures de la concentration.

Toutefois, dans un échantillon contenant des précipités intergranulaires à l'état d'équilibre, sur les parties de joint libres de carbures, on peut espérer observer la structure

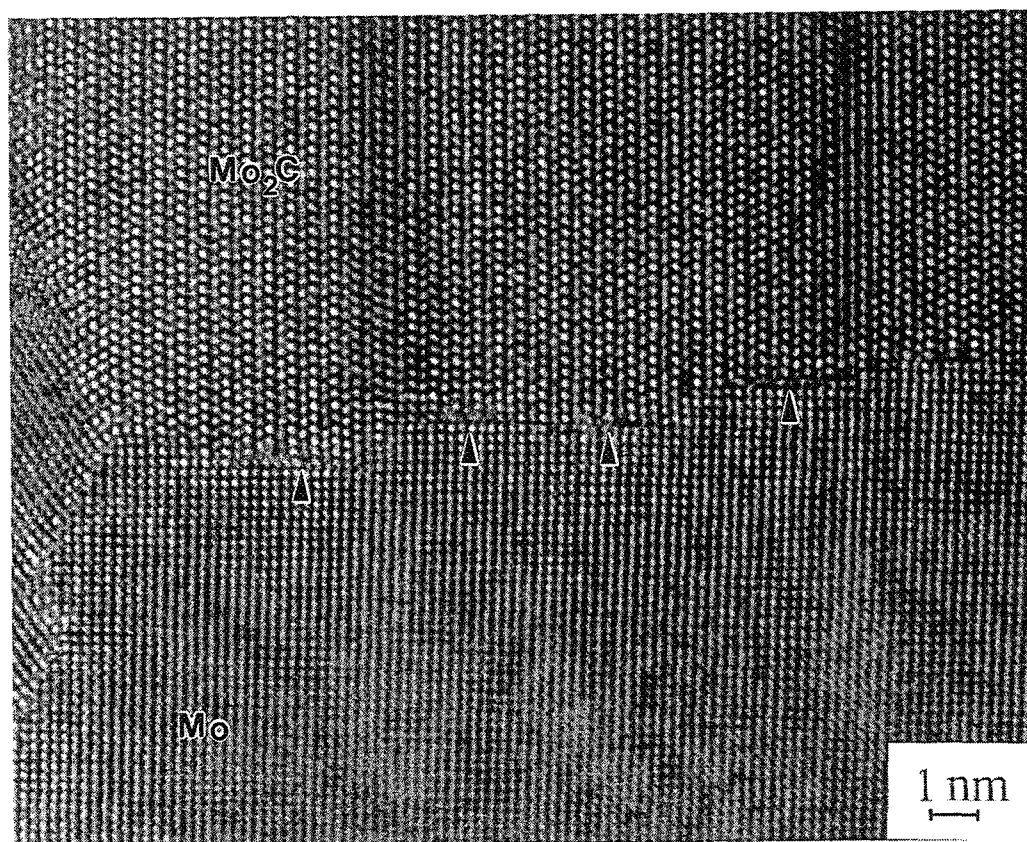


Figure 5.21 Interface Mo - Mo₂C du côté de la petite facette de précipité Mo₂C de la figure 5.20.

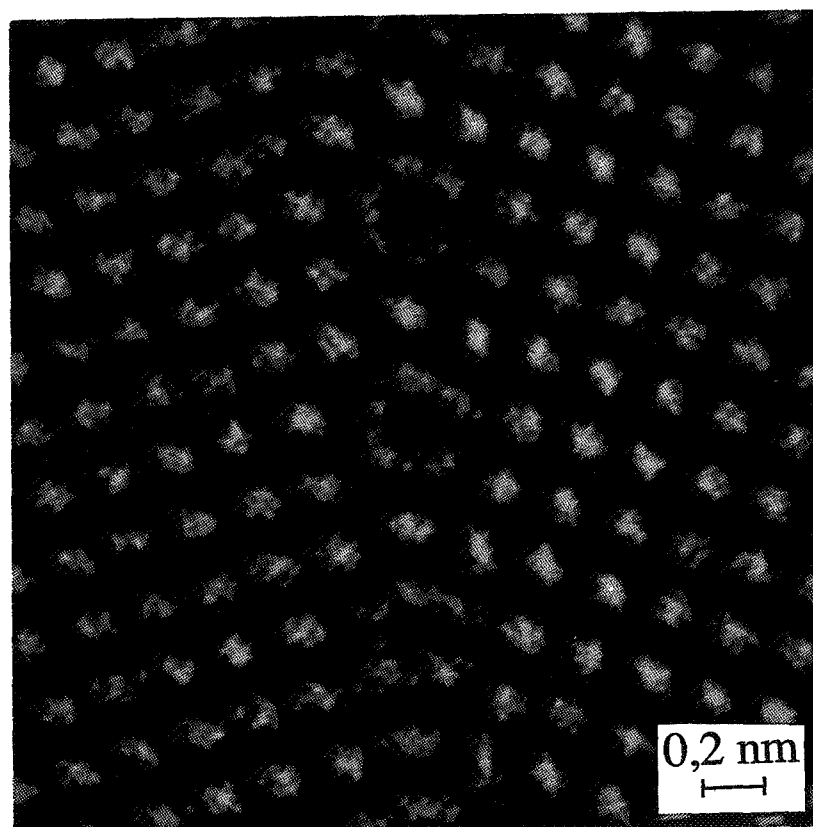


Figure 5.22 Joint pur $\Sigma = 5$ (012).

du joint avec les atomes de soluté en ségrégation. L'échantillon carburé à 1650 K ($C_v = 140$ ppm at.) remplit cette condition. Le très bon accord entre l'image expérimentale d'une partie du joint exempt de carbures avec l'image simulée du joint pur indique que la ségrégation en équilibre avec les précipités intergranulaires ne modifie pas ou très peu les positions des atomes du molybdène. Ceci est conforme avec les prévisions provenant des simulations (cf. § 4.4 et § 6.1)

Phase mince

Dans les échantillons carburés, pour une concentration intergranulaire de carbone $C_j = 0,3$ ou $C_j = 0,9$, une phase MoC_x a été mise en évidence ; elle couvre toutes les parties du joint $\Sigma = 5$ observables au microscope. De plus, les meilleures images de cette structure (figure 5.16), ont été obtenues sur un échantillon contenant des précipités Mo_2C formés pendant le refroidissement. Ces précipités étaient très bien visibles au MEB, mais ne se trouvaient pas sur des lames minces observées au MEHR.

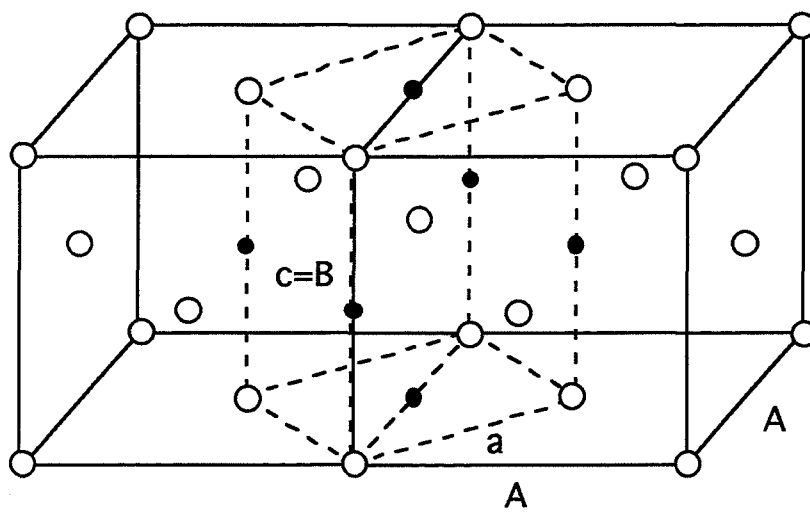
Nos observations ne nous permettent pas de conclure si, avec l'augmentation de la concentration intergranulaire de carbone, la phase MoC_x occupe une surface du joint de plus en plus importante. Toutefois, chaque fois que l'observation de cette phase a été possible, sa largeur semblait être constante. Il n'est pas exclu qu'avec l'augmentation de la concentration en carbone au joint, la phase s'enrichisse en cet élément, ce qui veut dire que le taux de remplissage des sites octaédriques du réseau quadratique centré du molybdène augmente. Une vérification de cette hypothèse nécessiterait, par exemple, des mesures très précises des paramètres de la maille de la phase, pour des concentrations intergranulaires moyennes en carbone différentes.

La phase mince semble être une forme transitoire entre la ségrégation "classique" et la précipitation couramment observée à l'aide des méthodes conventionnelles comme la microscopie optique, MEB ou MET.

Pour les raisons évoquées précédemment, il ne nous est pas possible de suivre le passage entre la ségrégation sur une couche et la phase continue ; par contre, nous avons quelques indications sur la transformation de la phase continue en phase discontinue (précipitation classique de Mo_2C).

Précipitation intergranulaire de carbure de molybdène Mo_2C

Il existe une similitude d'orientation entre la phase mince MoC_x et le réseau du molybdène : les plans (011) de la structure quadratique de MoC_x sont presque parallèles aux plans (110) du molybdène (cristal C1) et il en est de même pour les plans de base (0001) de



- - atomes de molybdène
- - atomes de carbone
- - maille quadratique à faces centrées ($A=0,4318$ nm, $B=0,406$ nm)
- - - - - maille quadratique centrée ($a=0,305$ nm, $c=0,406$ nm)

Figure 5.23 Deux représentations cristallographiques possibles de la structure de MoC_x

la structure hexagonale de Mo_2C . De plus, le plan d'accolement du réseau du molybdène avec ces deux phases est identique.

Ces remarques peuvent suggérer qu'aux joints de grains, Mo_2C pourrait se former à partir de la phase continue MoC_x . En effet, contrairement aux carbures intragranulaires MoC_x , dans la phase continue intergranulaire, des dislocations sont présentes (figure 5.18), ce qui révèle l'existence d'importantes contraintes internes. Ces dislocations sont dissociées sur le plan compact (011) de la phase MoC_x . Il faut se souvenir que la phase MoC_x peut se représenter de deux façons différentes : soit par une maille quadratique centrée soit par une maille cubique de type NaCl légèrement déformée (figure 5.23). Les plans (011) de la structure quadratique correspondent aux plans (111) de la structure cubique. Les défauts d'empilement dans ces plans, qui sont entourés par les dislocations partielles, représentent localement la structure hexagonale et pourraient donc être considérés comme des germes de la phase hexagonale Mo_2C .

Du fait que, dans les échantillons contenant différentes concentrations intergranulaires en carbone, la phase mince semblait avoir toujours la même largeur, on peut penser qu'elle ne peut pas croître et que, pour contenir une quantité de carbone croissante, elle doit subir une transformation quadratique - hexagonal donnant des précipités discontinus beaucoup plus épais.

Dans l'échantillon carburé à 2400 K et contenant 2480 ppm at. de carbone dans le volume, nous observons la transformation de la phase mince en précipités Mo_2C survenant au joint de grains pendant le refroidissement, qui n'est pas suffisamment rapide pour retenir la structure formée à la température de carburation (égale à celle du début de refroidissement). Par contre dans l'échantillon carburé à 1650 K pour une concentration volumique en carbone de 140 ppm at. (teneur voisine de la limite de solubilité à cette température), la transformation quadratique - hexagonal a eu lieu au joint de grains pendant le traitement de carburation. Toutefois, la présence permanente dans les grains d'aiguilles de la phase MoC_x signifie que la transformation a plus de mal à se produire dans les grains qu'au joint de grains et qu'une sursaturation est nécessaire pour la déclencher.

Pour pouvoir généraliser les résultats de ces observations, il faudrait analyser l'influence de la structure du joint $\Sigma = 5$ étudié sur les phénomènes observés. On ne peut pas exclure qu'il s'agisse d'un cas singulier, car le plan de ce joint (013) correspond aux plans d'accolement des précipités MoC_x dans les grains et l'une des interfaces du carbure Mo_2C . L'importance du plan (013) a été souvent soulignée dans d'autres systèmes, comme V-C, Nb-C, Ta-C [114] sans toutefois avoir été expliquée. Il serait alors très intéressant de faire le même genre d'observations dans les bicristaux contenant d'autres plans de joint que le plan (013).

CHAPITRE 6

SYNTHESE

Des renseignements concernant la concentration et l'état chimique du carbone aux joints de grains du molybdène en fonction de la concentration en volume et de la température ont été obtenus par différents moyens expérimentaux et théoriques. Il s'agit de savoir maintenant si ces résultats forment un ensemble cohérent. Parallèlement, nous ferons la même démarche concernant l'oxygène, en nous référant aux résultats expérimentaux obtenus précédemment dans notre laboratoire [23, 25].

On se rappelle par ailleurs (cf. introduction) que les influences du carbone et de l'oxygène sur la cohésion mécanique des joints de grains du molybdène sont opposées. Notre interprétation reposera sur les observations de MEHR déjà rapportées et sur des simulations à l'échelle atomique de décohésion de joints de molybdène plus ou moins chargés en oxygène ou en carbone, dont la structure a été calculée auparavant (chapitre 4).

6.1 CARBONE ET OXYGÈNE AUX JOINTS DE GRAINS : SÉGRÉGATION, PRÉCIPITATION

6.1.1 Prédiction du taux de ségrégation d'équilibre à température non nulle

Si l'on veut rendre compte des résultats expérimentaux concernant la ségrégation intergranulaire à partir des simulations effectuées en statique moléculaire (chapitre 4), il faut prendre en compte l'effet de la température sur le peuplement des sites intergranulaires.

La démarche thermodynamique proposée par Nowicki et coll. [29], qui tient compte de la présence au sein du joint de sites caractérisés par des enthalpies de mélange différentes, permet de calculer comme suit la relation entre la concentration intergranulaire et la température de ségrégation :

$$C_j = \frac{1}{P} \sum_k n_k t_k \quad (6.1)$$

avec P : nombre total de sites intergranulaires par période du joint

n_k : nombre de sites de type k

t_k : taux d'occupation des sites de type k , dépendant de la température.

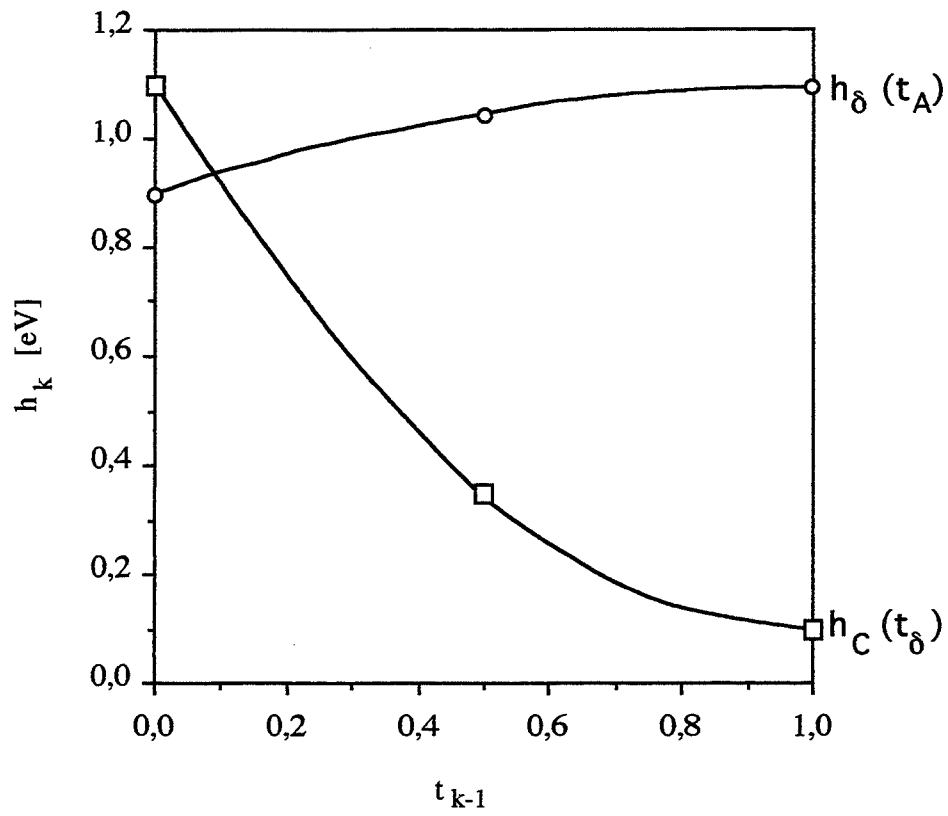


Figure 6.1 Variation de l'enthalpie de mélange des atomes de carbone dans les sites δ et C du joint 32° , en fonction du taux d'occupation des sites A et δ respectivement.

En se fondant sur nos résultats expérimentaux (chapitre 1), nous considérons que le système étudié de Mo-C est en équilibre interne, c'est-à-dire que l'équilibre est établi entre le carbone ségrégué et le carbone en solution solide. Pour le système Mo-O, nous prenons la même hypothèse car les traitements de dopage ont été faits dans une enceinte analogue [23]. Ainsi, le taux d'occupation du site de type k est non seulement une fonction de la température et de l'énergie de ségrégation ϵ_{sk} dans un site k, mais aussi de la concentration des solutés dans le volume C_v [29] :

$$t_k = \frac{C_v \exp \left[-\frac{\epsilon_{sk}}{kT} \right]}{1 - C_v + C_v \exp \left[-\frac{\epsilon_{sk}}{kT} \right]} \quad (6.2)$$

$$\text{où :} \quad \epsilon_{sk} = h_k - h_o \quad (6.3)$$

avec h_k : enthalpie de mélange dans les sites k au joint de grains

h_o : enthalpie de mélange dans le site intragranulaire le plus favorable pour la dissolution du soluté

Dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre les atomes de soluté ségrégués aux sites de types différents, les valeurs des enthalpies de mélange sont données directement par les simulations de la séquence d'occupation maximale des sites intergranulaires de ségrégation à 0 K (figure 4.5 ou 4.6). Or, lors de nos simulations, nous avons constaté que l'enthalpie de mélange d'un site dépend du remplissage des autres sites et n'est pas forcément plus élevée que celle des sites occupés précédemment. Pour pouvoir utiliser les formules (6.1) à (6.3), il est alors indispensable de déterminer la relation entre l'enthalpie de mélange d'un type de sites k et le taux de remplissage des sites occupés avant celui-ci (1, 2, ... (k-1)).

En toute rigueur, il aurait fallu envisager un grand nombre de simulations en faisant varier successivement le taux d'occupation de chaque type de sites (1, 2, ... (k-1)). Faute d'une telle démarche, nous nous sommes donné pour h_k une fonction simple des remplissages précédents (dans la séquence d'occupation). L'analyse des valeurs d'enthalpies de mélange lorsque les sites différents des sites k sont remplis (figures 4.5 et 4.6), ou vides (tableau 4.3.d) et de quelques valeurs d'enthalpie pour des taux de remplissage intermédiaires nous a conduit à adopter (pour $k > 1$) une fonction parabolique $h_k(t_{m < k})$. Celle-ci passe par les points ($t_m = 0$, $h_k(0)$) et ($t_m = 1$, $h_k(1)$), point où la première dérivée de la fonction est égale à zéro (cf. figure 6.1). Pour simplifier, nous nous sommes en général contentés de tenir compte uniquement du taux de remplissage des sites ($m = k - 1$) occupés juste avant les sites k.

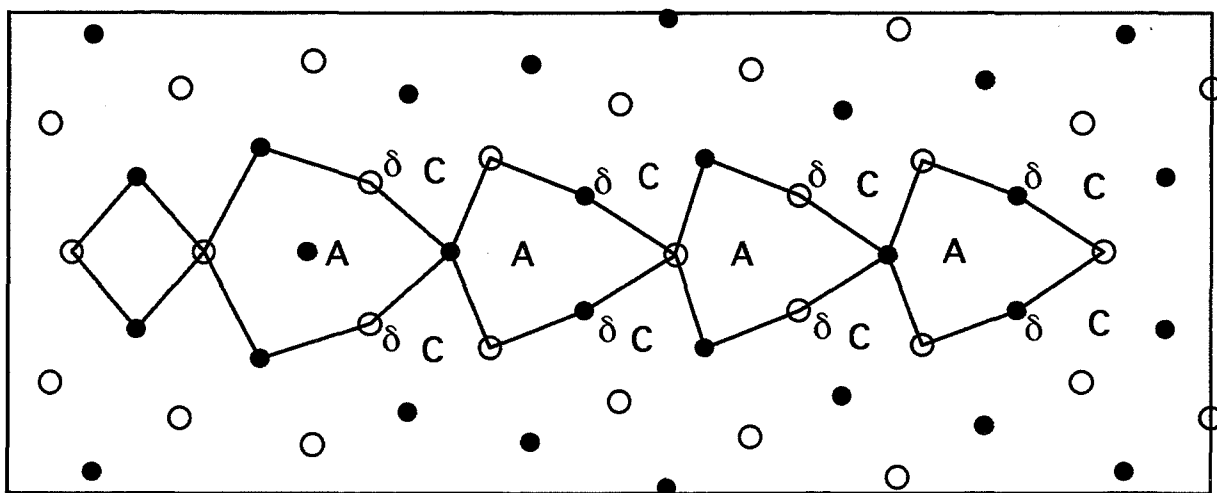


Figure 6.2 Structure du joint de désorientation de 32° (A, δ , C - sites de ségrégation).

| | | Séquence d'occupation des sites de ségrégation au joint de 32° , par les atomes d'oxygène | | | | | |
|--|---------------------|--|------|-----------------|------|------|----|
| | | → | | | | | |
| | k | 2A ₁ | 4δ | 2A ₂ | 4C | 4D | 4E |
| variation de l'énergie du système par nouvel atome intergranulaire | h _k [eV] | 0,4 | -0,1 | -4,6 | -0,8 | -0,1 | 1 |

Tableau 6.1

Aussi bien pour le carbone (§ 1.3.1 et 1.3.2) que pour l'oxygène [23], nous ne disposons des résultats expérimentaux concernant la concentration intergranulaire en fonction de la température que pour le joint de désorientation 32°. L'étude des séquences d'occupation des sites intergranulaires par le carbone et l'oxygène n'a été effectuée que pour le joint 37° (§ 4.3). Bien que les structures atomiques de ces deux joints soient très proches, puisque constituées uniquement ou très majoritairement de la même unité structurale (013) (cf. figures 3.10 et 3.11), nous avons préféré établir la séquence d'occupation des sites par les solutés au joint de désorientation 32° dont la structure est donnée par la figure 6.2, selon la procédure décrite dans le § 4.3.

La comparaison entre la courbe $C_j = f(T)$ déterminée expérimentalement et celle provenant des simulations devrait permettre d'estimer quelle est la part de la ségrégation intergranulaire d'équilibre dans les mesures expérimentales de la concentration de soluté au joint de grains.

6.1.2 CAS DE L'OXYGÈNE DANS LE JOINT DE FLEXION DE 32° AUTOUR DE L'AXE [100]

D'après les simulations, la ségrégation d'oxygène dépend fortement de la désorientation du joint de grains. Les sites de même type (A, δ , C...) présents dans les deux joints examinés (désorientations 32° et 37°) se caractérisent par des enthalpies de mélange assez différentes (figure 4.5 et tableau 6.1) : en conséquence, les séquences d'occupation des sites ne sont pas équivalentes.

L'oxygène semble être très sensible aux différences structurales entre le joint de 32° et celui de 37°. La présence, au joint de 32°, d'un atome de molybdène dans l'un des quatre sites A et l'existence de l'unité structurale (002) empêchent les atomes d'oxygène d'occuper à la fois les trois sites A restants. Il n'est pas favorable énergétiquement que l'atome de molybdène dans le site A soit remplacé par un atome d'oxygène, ce qui est tout à fait possible pour le carbone (cf. § 6.1.3).

D'après nos simulations, la dissolution des atomes de carbone dans le réseau parfait du molybdène s'est avérée la plus favorable dans les sites tétraédriques (tableau 4.2), ce qui nous a conduit à calculer les concentrations de carbone, en volume et au joint, par rapport au nombre de sites interstitiels (cf. formules (1.4) et (1.5)). En ce qui concerne l'oxygène, les enthalpies de mélange de cet élément dans les sites tétraédriques et substitutionnels du réseau parfait sont très proches, ce qui ne permet pas de préjuger des sites sur lesquels la dissolution aura lieu. Finalement, en tenant compte des indications de la bibliographie [34],

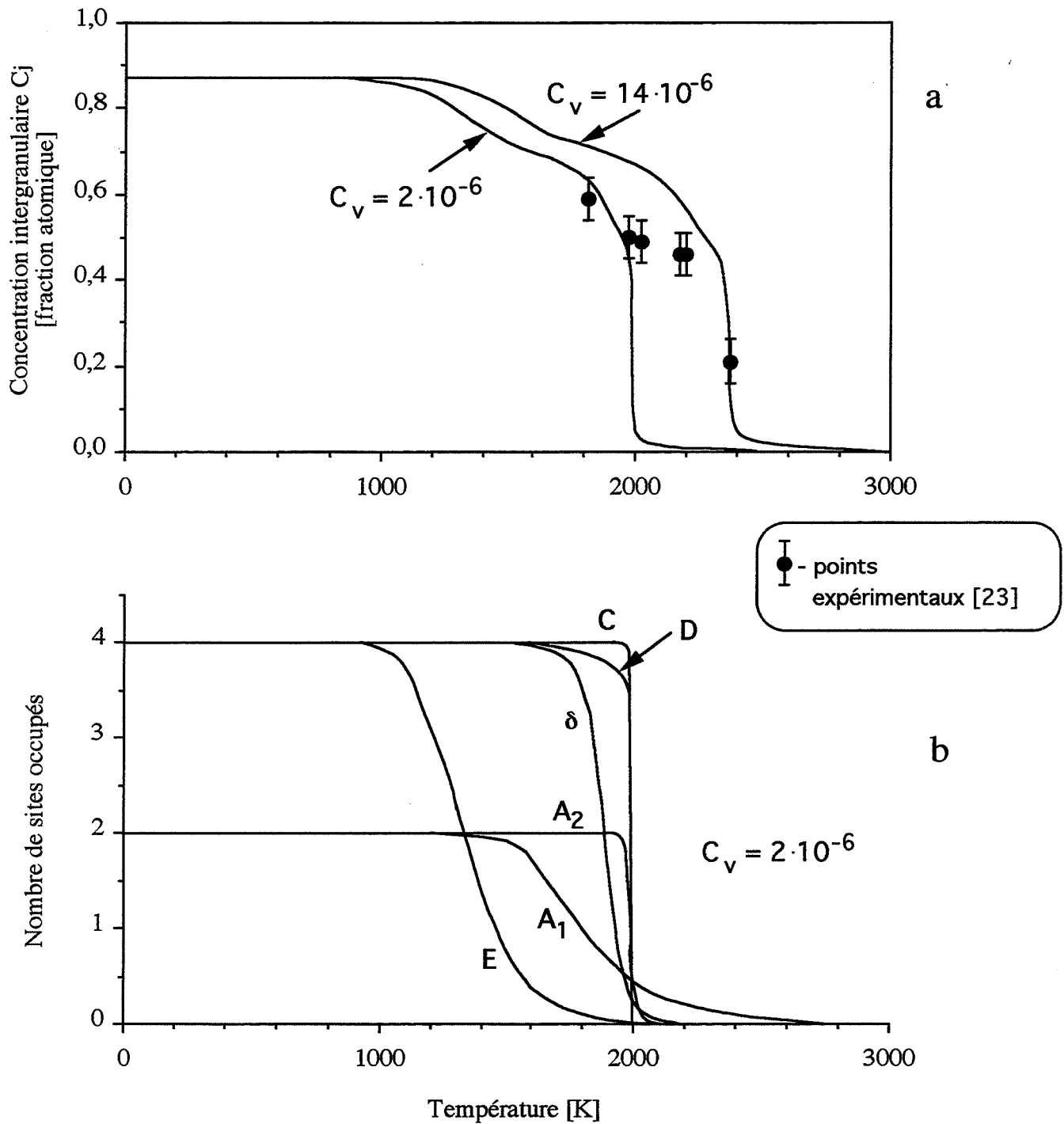


Figure 6.2 Ségrégation d'oxygène en fonction de la température dans un joint de flexion de 32° :

- comparaison de la concentration intergranulaire prédite par les simulations, pour deux teneurs dans le volume : $2 \cdot 10^{-6}$ et $14 \cdot 10^{-6}$, et de celle mesurée expérimentalement [23,25]
- nombre de sites occupés des différents types, par période du joint, pour $C_v = 2 \cdot 10^{-6}$.

nous avons décidé de calculer les concentrations en oxygène (C_j et C_v) par rapport au nombre de sites substitutionnels.

L'application du modèle thermodynamique proposé au § 6.1.1, dans le cas du joint de 32° conduit à une fonction $C_j = f(T)$ (figure 6.3.a) qui, jusque vers 1000 K, correspond à la saturation de tous les sites de ségrégation. Cette fonction décroît entre 1000 K et 2000 K (pour $C_v = 2 \cdot 10^{-6}$) ou 2400 K (pour $C_v = 14 \cdot 10^{-6}$), plus ou moins vite selon les domaines de température. Ces courbes résultent évidemment de la contribution des taux d'occupation de chaque type de sites de ségrégation : par exemple pour $C_v = 2 \cdot 10^{-6}$, les nombres de sites occupés par période de joint en fonction de la température sont donnés sur la figure 6.3.b. Avec l'augmentation de la température, le dépeuplement de chaque type de site commence à des températures différentes et se fait avec des vitesses variables.

La figure 6.3.a permet la comparaison les résultats expérimentaux concernant la concentration d'oxygène au joint de désorientation 32° en fonction de la température de ségrégation [23] et les prévisions issues des simulations, que nous venons de donner. Les points expérimentaux sont à peu près situés entre deux courbes théoriques $C_j = f(T)$, l'une calculée pour $C_v = 2 \cdot 10^{-6}$ (valeur suggérée dans la référence [23]) et l'autre pour $C_v = 14 \cdot 10^{-6}$. On peut noter aussi que l'allure de décroissance des valeurs expérimentales de C_j avec la température ressemble à celle prédite à partir des simulations. Il est peut-être vain de chercher un accord étroit entre mesures et prédictions théoriques, à cause de l'incertitude habituelle des mesures de concentration par spectromètre Auger, de la connaissance imprécise de la teneur en volume de l'oxygène à des niveaux si faibles, comme de celle des enthalpies de mélange calculées dans les sites intergranulaires.

6.1.3 CAS DU CARBONE DANS LE JOINT DE FLEXION DE 32° AUTOUR DE L'AXE [100]

De la comparaison du schéma sur la figure 4.6 et du tableau 6.2, il résulte que la séquence d'occupation des sites aux joints 32° et 37° par les atomes de carbone est identique, les enthalpies de mélange dans chaque type de site étant très proches dans les deux cas. Par conséquent, dans les mêmes conditions extérieures (température, concentration dans le volume), on peut s'attendre à la même concentration intergranulaire de carbone sur ces deux joints. Un léger écart, surtout près du remplissage maximal, peut provenir de la différence dans la densité réelle des sites de ségrégation intergranulaires. Cette densité est plus faible pour le joint de 32° que pour le joint de 37° , à cause de présence au sein de ce premier joint de l'unité structurale (002) qui ne contient aucun site favorable de ségrégation.

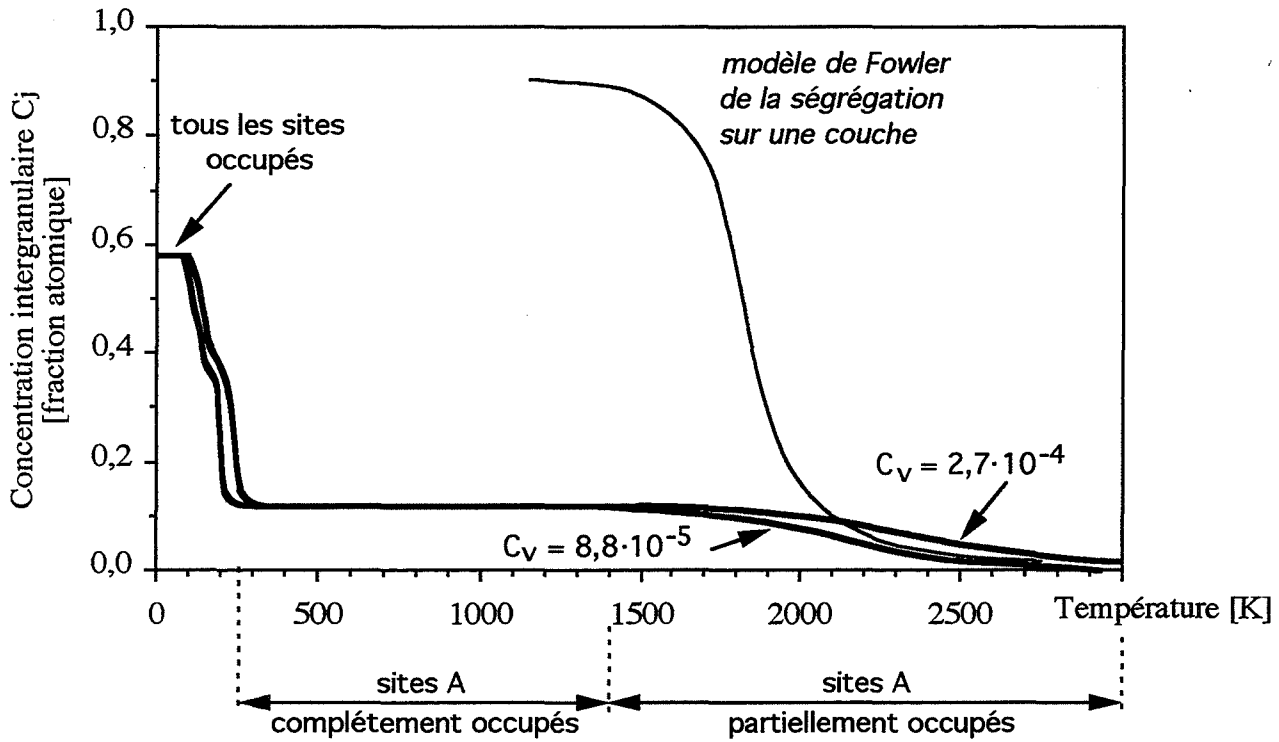


Figure 6.4 Prévisions de la concentration d'équilibre de carbone au joint de flexion 32° en fonction de la température :

1. issues des simulations de la ségrégation (pour deux concentrations en volume $8,8 \cdot 10^{-5}$ et $2,7 \cdot 10^{-4}$)
2. calculée à partir de nos résultats expérimentaux, selon le modèle de Fowler de la ségrégation sur une couche (cf. § 1.3.3).

| | | Séquence d'occupation des sites de ségrégation au joint de 32°, par les atomes de carbone | | |
|--|---------------|--|-----|-----|
| | | → | | |
| | k | 4A | 4δ | 4C |
| variation de l'énergie du système par nouvel atome intergranulaire | h_k [eV] | -0,3 | 1,1 | 0,1 |

Tableau 6.2

Examen de l'hypothèse d'une simple ségrégation d'équilibre

Pour les fonctions des enthalpies de mélange $h_{k>1} = f(t_{k-1})$ proposées (cf. figure 6.1) et pour les concentrations dans le volume (de $8,8 \cdot 10^{-5}$ à $2,7 \cdot 10^{-4}$) que nous avons explorées expérimentalement, l'application des formules (6.1) à (6.3) conduit à une courbe $C_j = f(T)$ à deux paliers suivis, au-dessus de 1400 K, par une décroissance progressive de C_j . Sur la figure 6.4, nous présentons deux de ces courbes pour les concentrations limites de $8,8 \cdot 10^{-5}$ et $2,7 \cdot 10^{-4}$. Dans le but d'une comparaison, il a été aussi rapporté la courbe de la concentration d'équilibre calculée à partir de nos résultats expérimentaux selon le modèle de ségrégation de Fowler (cf. § 1.3.3). Pour les températures supérieures à 2100 K, les courbes provenant des simulations rejoignent la "courbe de Fowler". En-dessous de cette température, le modèle de Fowler prévoit une très rapide augmentation de C_j jusqu'à la valeur de saturation, tandis que les enthalpies de mélange relativement élevées du carbone dans les sites de ségrégation intergranulaire conduisent au remplissage complet à des températures beaucoup plus basses (au-dessous de 100 K).

Les deux descriptions (simulations et modèle thermodynamique appliqué aux résultats expérimentaux concernant les concentrations intergranulaires) sont donc en profond désaccord. Les observations au microscope électronique à haute résolution des structures atomiques du joint de grains de désorientation de 37° dans des échantillons carburés, apportent une contribution incontestable dans la compréhension des phénomènes intergranulaires ayant lieu dans le système Mo-C. Ceci va permettre entre autres d'expliquer la divergence précédente.

Interprétation proposée

Dans le but d'être le plus explicite possible, il nous a semblé utile de présenter les résultats majeurs de notre étude sur deux figures (6.5 et 6.6) et d'y rassembler aussi nos conclusions principales. Un commentaire s'avère toutefois nécessaire.

Selon les observations faites principalement au MEHR, les résultats expérimentaux de la concentration intergranulaire du carbone en fonction de la température de recuit (figure 6.5) correspondent à la présence d'une phase mince MoC_x et de une ségrégation hors équilibre.

La composition chimique de MoC_x de structure quadratique a été estimée à $x = 0,4$ (29 % de carbone). Selon notre opinion, avec la décroissance de la température (ou l'augmentation de la concentration de carbone en volume), la stoechiométrie de ce carbure ne change pas ; par contre, son taux de couverture de la surface du joint croît. L'estimation de

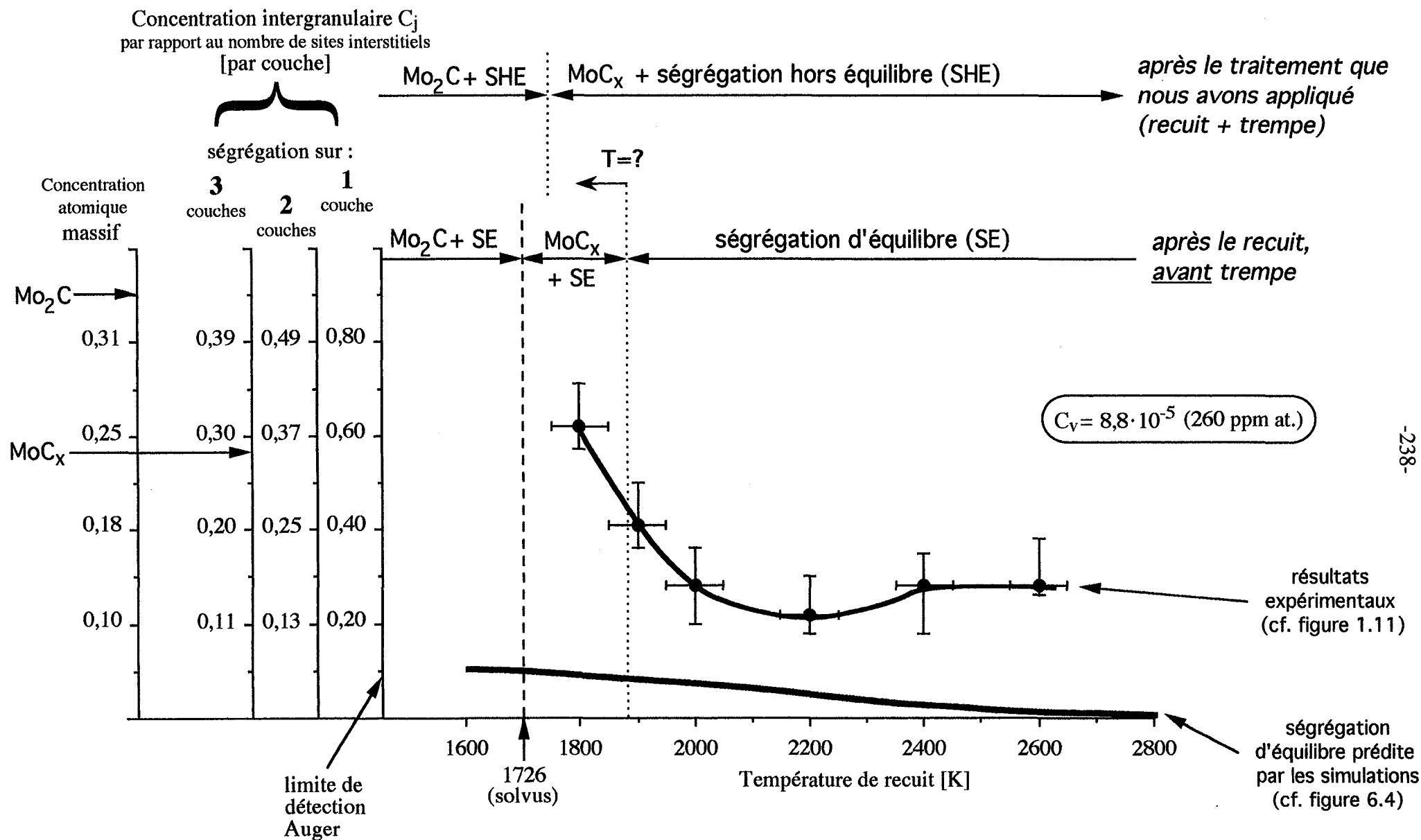


Figure 6.5 Proposition d'explication des résultats expérimentaux $C_j = f(T)$.

ce taux est difficile, car la faible épaisseur du carbure MoC_x rend impossible son observation par des méthodes classiques comme le MEB ou MET, et dans des lames minces pour les observations au MEHR, la longueur de joints de grains sur les plages exploitables (donnant l'image convenable) est le plus souvent inférieure à 50 nm.

Comme toutefois les paramètres de la maille élémentaire de ce carbure peuvent légèrement varier (cf. § 5.3.3), il est possible qu'au voisinage de la température du solvus, la concentration de carbone puisse augmenter de 29 % à 33 % (c'est à dire celle du carbure Mo_2C), ce qui pourrait faciliter le déclenchement de la transformation MoC_x en carbure hexagonal Mo_2C .

La présence de MoC_x au sein des joints dans nos échantillons est étroitement liée aux conditions des traitements thermiques que nous avons appliqués, en particulier à la vitesse de refroidissement trop faible pour retenir la structure de la température de traitement. Nous avons démontré que se produisait un enrichissement des joints en atomes de carbone au cours de la trempe appliquée. Pendant cette trempe, l'enrichissement des joints conduit probablement à l'apparition non seulement de MoC_x , mais aussi à une ségrégation hors équilibre. Après une trempe ultra rapide, la ségrégation intergranulaire d'équilibre pourrait être difficilement détectée dans la plage de température explorée, si l'on en croît les prévisions issues des simulations, car elle risquerait de ne pas dépasser la limite de détection du spectromètre Auger.

A l'égard du dépouillement des spectres Auger, si on admet le raisonnement précédent, la concentration en carbone mesurée (par couche atomique) apparaît comme la somme de la teneur en carbone des zones du joint où se produit la ségrégation hors équilibre et de la concentration en carbone (par couche) dans le carbure MoC_x , pondérée par le taux de recouvrement du carbure. On comprend bien qu'en faisant l'hypothèse d'une ségrégation (sur une, deux ou trois couches), le dépouillement des spectres Auger conduise à une surestimation de la concentration intergranulaire en carbone.

Dans les conditions d'équilibre, après le recuit, avant trempe, il n'est pas exclu qu'à l'approche de la température de solvus, la phase mince intergranulaire MoC_x puisse se former. La température de la borne supérieure du domaine d'existence de cette dernière ne nous est pas connue, ce que nous avons signalé sur la figure 6.5.

Selon le diagramme d'équilibre (figure 1.3), pour la concentration en carbone dans le volume $C_v = 260$ ppm at. , la précipitation du carbure Mo_2C de structure hexagonale commence à partir de 1726 K. Dans nos conditions expérimentales, l'enrichissement des joints en atomes de carbone pendant la trempe est, à cette température, de l'ordre de $C_j = 0,07$ (cf. figure 1.15), ce qui déplace vraisemblablement la température de début de précipitation vers une valeur plus élevée. Entre les précipités intergranulaires Mo_2C , la teneur en carbone est sans doute supérieure à la concentration de la ségrégation d'équilibre, à cause de l'enrichissement pendant le refroidissement.

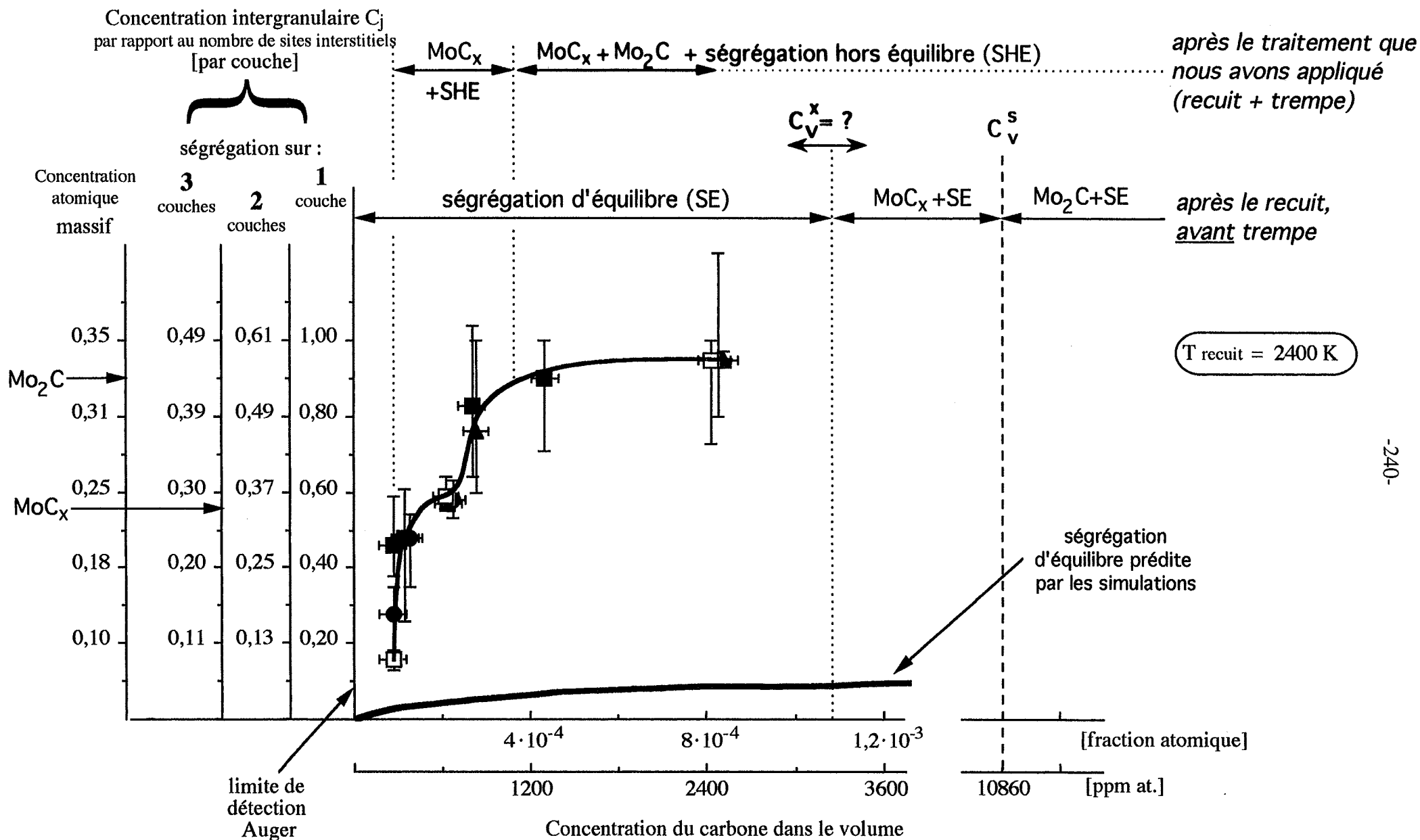


Figure 6.6 Proposition d'explication des résultats expérimentaux $C_j = f(C_v)$

Dans le domaine des concentrations volumiques explorées (260 à 2460 ppm at.), le très important enrichissement pendant la trempe à partir de 2400 K nous a empêché d'observer la ségrégation d'équilibre aux joints de grains (figure 6.6). Bien que la concentration en volume à partir de laquelle la phase mince de MoC_x apparaît aux joints ne soit pas connue, sa composition proche de celle de Mo_2C nous fait penser que, dans les conditions d'équilibre à haute température, elle se forme au-dessus de C_v^x , concentration inférieure à la limite de solubilité C_v^s . Pour des vitesses de refroidissement considérablement plus élevées que celle appliquée, il devrait alors être possible d'avoir seulement aux joints la ségrégation d'équilibre, pour $C_v < C_v^x$.

Dans nos conditions expérimentales, la phase quadratique de MoC_x était présente aux joints de grains, soit accompagnée par une ségrégation hors équilibre, soit par celle-ci et des précipités de Mo_2C , ce qui est une des preuves de la transformation de la structure quadratique en structure hexagonale pour ce carbure.

Remarque

Il ne nous a pas été possible d'observer au MEHR des joints de désorientations différentes et nous n'avons disposé que des observations concernant le joint de 37° (§ 5.3). On a pu constater que la désorientation entre 22° et 37° n'a que peu d'influence sur la concentration intergranulaire en fonction de la teneur en carbone dans le volume (figure 1.10). On peut donc s'attendre que la phase mince métastable se forme aussi sur les joints de fortes désorientations autres que 37° . Sinon, la ségrégation sur ces joints aurait dû être plus abondante que celle au joint de 37° , pour compenser l'absence supposée de MoC_x et donner la même concentration intergranulaire. Or, ceci ne serait pas en accord avec les résultats des simulations (cf. § 4.4) et, comme nous allons le voir, n'expliquerait pas le renforcement observé des joints par le carbone.

6.2 RÉSISTANCE À LA RUPTURE DES JOINTS DE GRAINS - EFFET DU CARBONE ET DE L'OXYGÈNE

Afin de comparer correctement l'effet de la présence de carbone et d'oxygène aux joints de grains sur leur résistance, il faut mettre en parallèle des résultats correspondants au même état chimique et à la même concentration de ces deux éléments. Nous examinerons tour à tour le cas de simples ségrégations et celui de joints peuplés de carbone.

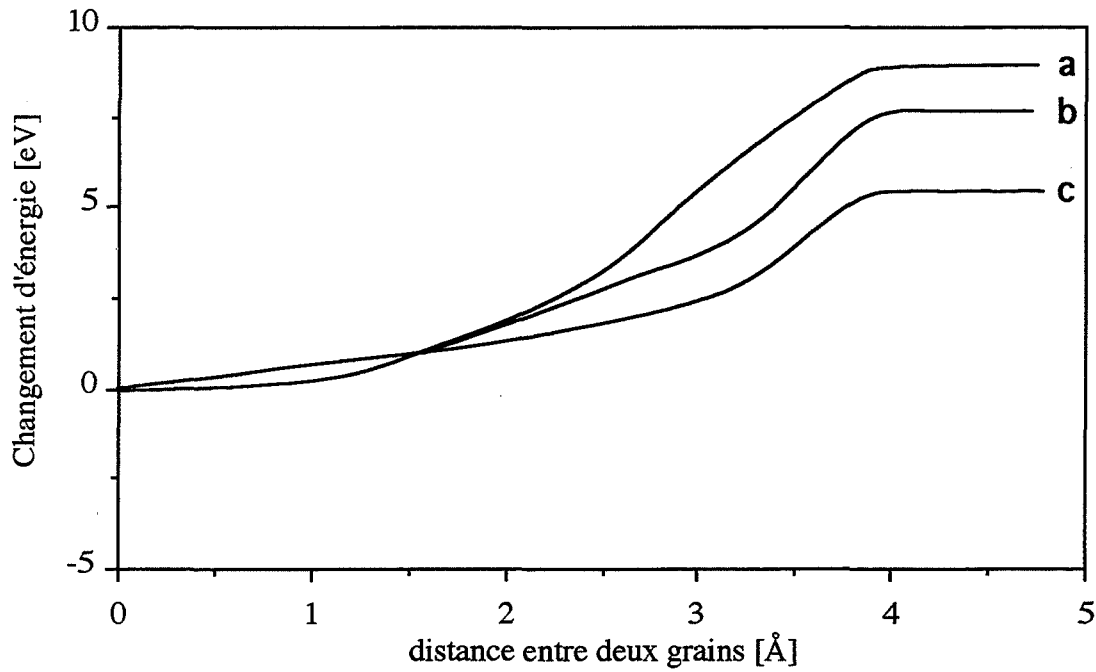


Figure 6.7 Résultats des simulations de la décohésion normale au joint de 37° : à l'état pur (a) ou contenant 2 atomes de carbone (b) ou d'oxygène (c) par période, dans les sites A (cf. figure 4.3).

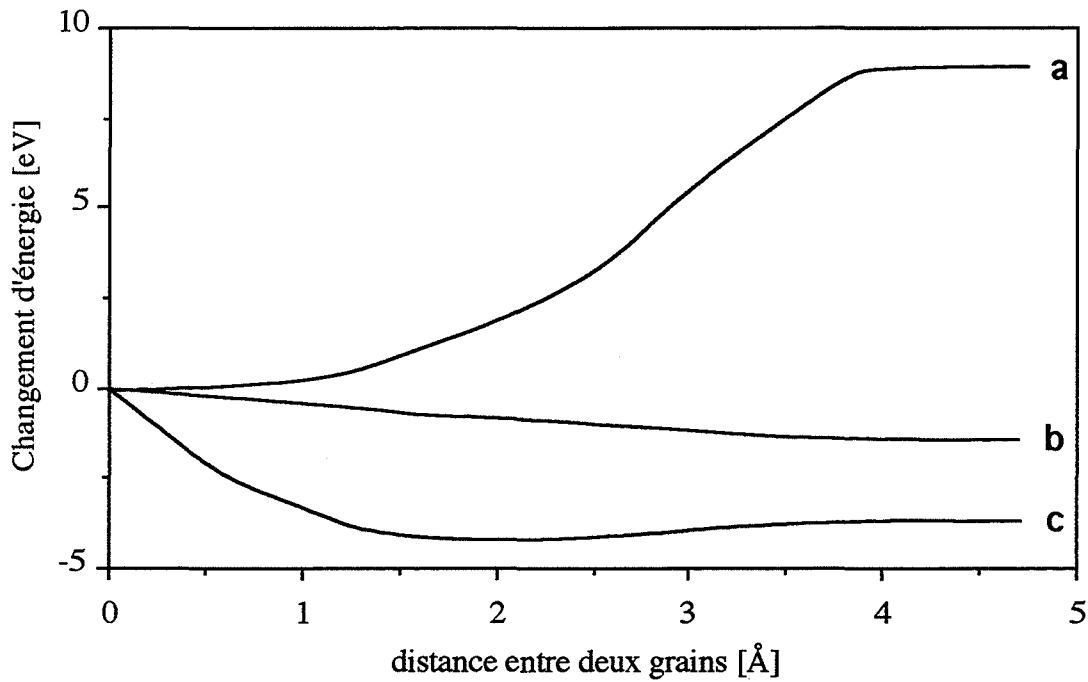


Figure 6.8 Résultats des simulations de la décohésion normale au joint de 37° : à l'état pur (a) ou avec tous les sites A, δ , C par période occupés par les atomes de carbone (b) ou d'oxygène (c).

6.2.1 AVEC UNE SIMPLE SÉGRÉGATION DE CARBONE OU D'OXYGÈNE

D'après les essais mécaniques effectués sur les bicristaux de molybdène dopés en oxygène, la présence aux joints de grains de cet élément à l'état de ségrégation est à l'origine de la fragilité intergranulaire [26]. Du fait que la ségrégation seule de carbone (sans précipitation intergranulaire) n'a pas pu être observée et qu'il n'est pas juste de comparer le comportement des joints de grains contenant l'oxygène ségrégué avec celui provoqué par la présence de la phase mince de carbure MoC_x , nous sommes obligés de faire appel à des prévisions issues des simulations numériques de la ségrégation intergranulaire de ces deux éléments.

Nous avons procédé à la simulation de la décohésion normale au joint de 37° , se trouvant soit à l'état pur, soit contenant des solutés. En pratique, nous avons regardé le changement de l'énergie du bicristal par rapport à l'état initial en fonction de la distance de séparation des deux grains. Le choix des concentrations intergranulaires de solutés s'est porté :

- d'une part sur le remplissage maximal des sites, par les atomes de carbone, à haute température (au-dessus de 1400 K), correspondant à deux sites A occupés par période
- d'autre part, sur un remplissage (2 sites A + 4 sites δ + 4 sites C par période du joint de 37°) qui peut correspondre à celui de l'oxygène à l'une des hautes températures (par exemple 2200 K) explorée expérimentalement [23] et, pour le carbone, au remplissage qui apparaît au-dessous de 100 K.

D'après les simulations, les comportements du joint pur et des joints avec deux sites A occupés par les atomes de soluté sont similaires (figure 6.7) : avec la croissance de la distance entre les grains, les systèmes (bicristaux) augmentent leurs énergies. Un éloignement des deux grains à une distance d'environ 4 Å est nécessaire pour rompre des liaisons chimiques. Pour maintenir les deux grains séparés, le joint pur requiert la plus grande énergie, ce qui signifie que, parmi les trois joints simulés, celui à l'état pur est le plus résistant à la rupture. Selon ce critère, le joint avec les atomes d'oxygène est le moins résistant.

Les joints contenant une quantité plus importante d'atomes de soluté ($2A + 4\delta + 4C$) se comportent de façon radicalement différente : leur énergie diminue quand la distance entre deux grains augmente (figure 6.8). Cette diminution est assez faible pour le joint contenant des atomes de carbone et plus prononcée dans le cas de ségrégation d'oxygène. Le phénomène observé nous mène à la conclusion que, lors de la rupture des joints en question, le système fournit de l'énergie (énergétiquement, il est plus avantageux d'avoir des grains séparés que de maintenir le joint dopé) ; cette énergie est nettement plus importante pour le joint avec ségrégation d'oxygène qu'avec ségrégation de carbone.

En résumé des résultats présentés sur les figures 6.7 et 6.8, il faut s'attendre, tout au moins pour le joint de désorientation 37° , à une cohésion plus faible des joints avec des solutés par rapport au joint pur ; pour la même concentration intergranulaire en soluté, les joints avec du carbone devraient être plus solides que ceux avec de l'oxygène.

Toutefois, pour comparer le comportement des échantillons dopés en oxygène ou en carbone dans les mêmes conditions expérimentales (à haute température), il faudrait examiner typiquement un joint avec un faible taux de ségrégation de carbone (par exemple 2 sites A occupés par période s'il s'agit du joint de 37°) et celui avec une ségrégation plus importante d'oxygène (par exemple 10 sites occupés par période du joint de 37°). Alors la conclusion est évidente : le joint de 37° avec du carbone a presque la même cohésion que le joint pur ; par contre celui avec de l'oxygène est fragile.

Pour appuyer cette constatation, on peut rappeler que, d'après les simulations (§ 4.4) et les observations au MEHR (§ 5.4), la ségrégation de carbone au joint de 37° ne modifie presque pas les positions des atomes de molybdène ; par contre les atomes d'oxygène ségrégés, même en plus faible quantité, provoquent des déplacements significatifs des atomes de molybdène de leurs positions d'énergie minimale dans le joint pur.

6.2.2 EN PRÉSENCE DE LA PHASE MINCE MoC_x

Dans les conditions expérimentales que nous avons appliquées, l'effet renforçant de la présence de carbone sur le comportement des joints de grains, observé quand $C_j = 0,3$ ou $0,9$ (§ 2.2.2) revient à la phase mince MoC_x (cf. figure 6.6). Pour une concentration intergranulaire moyenne de carbone égale à $0,3$ (calculée pour l'hypothèse de la ségrégation sur une couche de chaque côté du plan du joint), la faible épaisseur de MoC_x et son taux de recouvrement de la surface du joint relativement faible n'occasionnent pas de changement de caractère de la rupture par rapport à celui du joint pur : l'aspect des surfaces de rupture ne se modifie pas.

Selon nos prévisions (§ 6.1.3), avec l'augmentation de la concentration intergranulaire de carbone, la phase mince couvre des parties de joint de plus en plus grandes, ce qui se manifeste par une légère augmentation de la résistance de celui-ci. Le caractère rugueux des surfaces de rupture résulte du fait que la rupture ne suit plus le plan du joint, qui en présence de la phase mince perd son identité. Il est alors probable que des liaisons à l'interface Mo-MoC_x sont plus solides que celles entre les atomes de molybdène.

6.2.3 EN PRÉSENCE DES CARBURES Mo_2C

En fonction des conditions de traitement de dopage et de la température de début de trempe, nous avons observé des carbures de morphologies différentes (figures 1.24, 1.25 et 1.26). Faute de connaître leurs résistances à la rupture respectives (les résultats de nos essais mécaniques sont trop incomplets), nous supposons que leurs comportements ne sont pas les mêmes.

Carbures formés à une température inférieure à celle de début de trempe

Dans les échantillons refroidis à partir d'une température élevée (par exemple 2400 K) et contenant dans le volume plus que 800 ppm at. de carbone, la précipitation survient pendant la trempe dès que C_v devient supérieure à C_v^s . La cohésion des joints est légèrement dégradée par rapport à celle des joints purs. Bien qu'au MEB, seuls des précipités Mo_2C de structure hexagonale soient perceptibles, les observations au MEHR témoignent de l'existence au joint de grains de la phase mince. Celle-ci, faute de temps pendant la trempe, n'a pas subi la transformation en Mo_2C hexagonal dans sa totalité. Il est alors possible que, pour cette configuration des carbures au joint de grains, le pouvoir renforçant de la phase mince contrecarre la fragilité apportée par les carbures Mo_2C (cf. § 2.2.3).

Carbures formés à partir de la température de début de trempe

Ce type de carbures a été observé dans les échantillons contenant par exemple 140 ppm at. de carbone dans le volume et refroidis à partir de 1650 K. En se basant sur les observations au MEHR, on peut penser que la transformation de la phase mince en carbures discontinus Mo_2C a eu lieu et que même la majorité des précipités ont eu le temps de grossir. L'aspect des surfaces de rupture indique que cette dernière passe par l'interface Mo- Mo_2C qui, vu sa structure, devrait être moins résistante que celle entre le molybdène et la phase mince, ce qui laisse supposer que les joints de grains couverts uniquement des précipités Mo_2C sont fragiles.

CONCLUSION GENERALE

Après avoir interprété, dans le chapitre précédent, les principaux résultats expérimentaux que nous avons obtenus, qu'il nous soit autorisé de conclure sur la contribution de notre étude dans la compréhension des phénomènes intergranulaires dans le molybdène reliés à la présence de carbone.

Contrairement à la conviction courante, les traitements de purification du molybdène correctement menés peuvent conduire au comportement plus ou moins ductile de nombreux type de joints de grains à la température ambiante. A notre connaissance, le comportement fragile du molybdène couramment observé résulte en grande partie de la présence d'oxygène dans le matériau. Le moyen de désoxydation du molybdène le plus efficace semble être un recuit à haute température dans une atmosphère carburante. Ainsi, le premier rôle du carbone est de diminuer au maximum la teneur en oxygène dans le métal ; l'amélioration de la cohésion intergranulaire, constatée dans de nombreuses études, dans le molybdène carburé mais ayant une teneur initiale en oxygène non nulle, était considérée à tort comme l'action directe du carbone sur les propriétés mécaniques du molybdène.

La suite logique de la recherche du rôle propre du carbone sur le comportement mécanique du molybdène est l'étude du matériau comportant seulement du carbone à l'état de ségrégation ou de précipitation intergranulaire. D'après nos résultats théoriques, la ségrégation d'équilibre du carbone au-dessus de 100 K est trop faible pour être mesurée par spectrométrie Auger, à cause de la limite de détection de cet élément par cette technique. Par ailleurs dans la pratique industrielle et même dans les conditions expérimentales courantes, il est très peu probable de n'avoir aux joints de grains qu'une ségrégation de carbone, sans qu'aucune précipitation intervienne. La condition requise serait avant tout une grande vitesse de refroidissement (un millier de degrés par seconde, ou plus) après le traitement de mise en solution de carbone. Nos simulations de la rupture des joints indiquent qu'une simple ségrégation de carbone ne modifierait pas la cohésion intergranulaire du molybdène.

Sous condition de ne pas dépasser la limite de solubilité au cours du recuit à haute température (supérieure à 1900 K) et de maintenir la vitesse de refroidissement aux alentours de 100 °/s, il est possible de retenir à la température ambiante une phase de carbure métastable MoC_x ($x \approx 0,4$) qui, aux joints de grains, forme un film très mince ($\sim 10 \text{ \AA}$). Le trait caractéristique de cette nouvelle phase du système Mo-C, jamais vue auparavant, est de s'accommoder parfaitement aux réseaux cristallographiques des deux grains du molybdène, à ce point que l'interface Mo- MoC_x est pratiquement impossible à localiser.

Si on considère les études précédentes, il n'est pas exclu que la préparation des échantillons en vue d'observer et d'analyser une ségrégation de carbone ait conduit à la formation de MoC_x au sein des joints de grains. Toutefois, sa très faible épaisseur interdit sa mise en évidence à l'aide des méthodes classiques d'observation, ne descendant pas à l'échelle atomique.

En se basant sur nos mesures expérimentales de la résistance à la rupture des joints de grains, nous avons le sentiment que la phase mince est à l'origine du renforcement des joints dans le molybdène dopé en carbone.

La phase MoC_x peut être présente aux joints en même temps que des carbures tridimensionnels discontinus Mo_2C , facilement décelables à l'aide des techniques classiques d'observation. Le taux de recouvrement des joints par l'un et l'autre de ces carbures dépend des conditions expérimentales. Ainsi, l'influence plutôt fragilisante des précipités intergranulaires discontinus peut-elle être plus ou moins atténuée par le rôle consolidant de la phase mince MoC_x . L'ignorance de l'existence possible de MoC_x et de ses propriétés est peut être à l'origine des opinions contradictoires qui ont été formulées, concernant l'action des carbures sur la cohésion des joints de grains.

La suite possible de ce travail pourrait s'orienter vers les observations, à l'échelle atomique, des joints de grains contenant du carbone, de désorientations différentes, afin de vérifier sur quels joints la phase mince MoC_x peut se former. L'étape suivante serait de suivre son évolution en fonction de la concentration intergranulaire en carbone : de sa germination à sa transformation en précipités discontinus.

La préparation d'échantillons contenant uniquement une ségrégation intergranulaire de carbone reste toujours un défi pour qui ne craindrait pas les obstacles d'ordre technique. Il serait bien utile de recourir à une méthode plus sensible de mesure de la concentration intergranulaire que la spectroscopie Auger (sonde atomique, SIMS, ...).

Il serait aussi très utile de vérifier la pertinence des potentiels interatomiques déterminés pour le molybdène et pour le carbone dans le molybdène, en simulant la structure du carbure MoC_x , sa présence aux joints de grains du molybdène et son comportement lors de la décohésion normale au joint. Une telle démarche permettrait sans doute une meilleure compréhension du rôle de MoC_x , et peut-être de progresser dans la construction de potentiels interatomiques à n corps, utilisables pour de nombreux systèmes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A.-M. HUNTZ
Métaux Corrosion-Industrie 46, 545 (1971) 25
2. H. KIMURA
Trans. Japan Inst. Met. 29 (1988) 521
3. S. SUZUKI, H. MATSUI, H. KIMURA
Mat. Sci. Eng. 47 (1981) 209
4. J.-B. BROSSE, R. FILLIT, M. BISCONDI
Scripta Met. 15 (1981) 619
5. M. SEMCHYSHEN, R. Q. BARR
J. Less-Common Metals 11 (1966) 1
6. W.E. FEW, G.K. MANNING
Journal of Metals February (1955) 343
7. L.E. OLDS, G.W.P. RENGSTOFF
J. Metals Trans. AIME (1956) 150
8. A. MILNER, T.R. BERGSTROM
J. Less-Common Metals 12 (1967) 253
9. R. KISHORE, A. KUMAR
Journal of Nucl. Materials 101 (1981) 16
10. A. KUMAR, B.L. EYRE
Proc. R. Soc. Lond. A 370 (1980) 431
11. J.P. TOUBOUL, L. MINEL, J.P. LANGERON
J. Less-Common Met. 30 (1973) 279

12. F. MORITO
dans "Proceeding of the 12th Plansee Seminar", Reutte (1989), vol.1, p.313
13. F. MORITO
J. Less-Common Met. 146 (1989) 337
14. Y. HIRAOKA, F. MORITO, M. OKADA, R. WATANABE
Journal of Nucl. Materials 78 (1978) 192
15. H. KURISHITA, H. YOSHINAGA, K. ABIKO, S. SUZUKI, H. KIMURA
Suppl. Trans. Japan Inst. Metals 27 (1986) 739
16. K. TSUYA, A. ARITOMI
J. Less-Common Metals 15 (1968) 245
17. A. KOBYLANSKI, J.-M. JARDIN
(Etude de la fragilité intergranulaire du molybdène à l'aide de bicristaux orientés)
Contrat N° 71.7.3072, Rapport Final
18. J.-M. JARDIN, A. KOBYLANSKI, C. GOUX
C. R. Acad. Sc. Paris 280 (1975) 717
19. H. KURISHITA, A. OISHI, H. KUBO, H. YOSHINAGA
Trans. Japan Inst. Met. 26 (1985) 341
20. C.N. REID
Trans. AIME 233 (1965) 834
21. C.L. MEYERS, Jr., G.Y. ONODA, Jr., A.V. LEVY, R.J. KOTFILA
Trans. AIME 233 (1965) 720
22. A. KOBYLANSKI
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1972
23. T. NOWICKI
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1989

24. A. KOBYLANSKI, C. GOUX
CEA : Actes du Premier Colloque Internat. Soudage et Fusion par Faisceaux d'Electons,
Bruyère-le-Châtel 1971, p.371
25. T.N. NOWICKI, M. BISCONDI
Journal de Physique 49 (1988) C5-409
26. J.-B. BROSSE, M. BISCONDI
dans "Proceeding of the 10th Plansee - Seminar", Reutte (1981), vol.2, p.205.
27. G. HASSON, J.-Y. BOOS, I. HERBEUVAL, M. BISCONDI, C. GOUX
Surf. Sci. 31 (1972) 115
28. M.W. FINNIS, J.E. SINCLAIR
Phil. Mag. 50 (1984) 45
29. T. NOWICKI, J.-C. JOUD, M. BISCONDI
Colloque de Physique 51 (1990) C1-293
30. C. VANDECASTEELE, K. STRIJCKMANS, Ch. ENGELMANN, H.M. ORTNER
Talanta 28 (1981) 19
31. G. LORANG
Thèse, Université de Paris-Sud, 1980
32. J. KUNZE, W. REICHEL
J. Less-Common Met. 20 (1970) 327
33. G. LORANG, J.P. LANGERON
High Temperatures-High Pressures 10 (1978) 165
34. D.J. CAPP, H.W. EVANS, B.L. EYRE
J. Less-Common Metals 40 (1975) 9
35. E. SMITTI
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1982

36. P.S. RUDMAN
Trans. AIME 239 (1967) 1949
37. E. FROMM, U. ROY
Physica Status Solidi 9 (1965) K83
38. W.E. FEW, G.K. MANNING
Journal of Metals March (1952) 271
39. A. SIEVERTS
Z. Metallkunde 21 (1929) 37, d'après [115]
40. L. KARLSSON, H. NORDEN, H. ODELIUS
Acta Metall. 36 (1988) 1
41. J.P. LANGERON
dans "Monographies sur les métaux de haute pureté", ed. G.Chaudron, MASSON 1977,
Tome II, p.548
42. D. McLean
Grain Boundaries in Metals, Oxford 1957
43. E.D. HONDROS, M.P. SEAH
Metall. Trans. A 8A (1977) 1363
44. M. THOMPSON, M.D. BAKER, A. CHRISTIE, J.F. TYSON
Auger Electron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York 1985
45. P.W. PALMBERG
Analytical Chem. 45 (1973) 549A
46. M.-Th. PERROT, Ch. LORENZON, M. BISCONDI
Surf. Interface Anal. 21 (1994) 316
47. R.H. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM
Statistical thermodynamics, Cambridge University Press 1939
48. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER
J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309

49. M.P. SEAH, E.D. HONDROS
Proc. R. Soc. Lond A 335 (1973) 191
50. J. CABANE
Journal de Physique, Carry le Rouet 1984, p.161
51. A.H. COTTRELL, B.A. BILBY
Proc. Phys. Soc. 62A (1949) 49
52. R.Y. FILLIT, A.J. PERRY, J.P. DODELET, G. PERRIER, K. PHILLIPE
Non-destructive characterization of materials IV (1991) 1
53. J.-P. MILLOUR
Thèse, Paris VI, 1976
54. J.-B. BROSSE, M. GILLET, M. BISCONDI
(Ségrégation des éléments métalloïdiques dans les joints de grains du molybdène)
Contrat N° 77.7.1093 et 1094, Compte-rendu, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1980
55. I.M. TORRENS
Interatomic potentials, Academic Press 1972
56. V. VITEK D.A. SMITH, R.C.POND
Phil. Mag. A 41 (1980) 649
57. J.M. PENISSON, U. DAHMEN, M.J. MILLS
Phil. Mag. Letters 64 (1991) 277
58. H. ICHINOSE, Y. ISHIDA
Phil. Mag. A 43 (1981) 1253
59. M.BISCONDI
"Physical Chemistry of Solid State : Applications to Metals and their Compounds"
Ed. P.Lacombe, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1984, p.225
60. M.S. DAW, M.I. BASKES
Phys. Rev. Letters 50 (1983) 1285

61. M.S. DAW, M.I. BASKES
Phys. Rev. B 29 (1984) 6443
62. P. HOHENBERG, W. KOHN
Phys. Rev. 136 (1964) B864
63. K.W. JACOBSEN, J.K. NORSKOV, M.J. PUSKA
Phys. Rev. B 35 (1987) 7423
64. M.S. DAW, S.M. FOILES
J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 1412
65. M.J. STOTT, E. ZAREMBA
Phys. Rev. B 22 (1980) 1564
66. J.K. NORSKOV
Phys. Rev. B 26 (1982) 2875
67. M.J. PUSKA, R.M. NIEMINEN, M. MANNINEN
Phys. Rev. B 24 (1981) 3037
68. M.I. BASKES, C.F. MELIUS, W.D. WILSON
dans "Interatomic Potential and Crystalline Defects", Ed J.K. Lee, Metallurgical Society of AIME, New York 1981, d'après [61]
69. M.S. DAW, S.M. FOILES
Phys. Rev. B 35 (1987) 2128
70. R.W. SMITH, G.S. WAS
Phys. Rev. B 40 (1989) 10322
71. M.I. BASKES, M.S. DAW
dans "Computer Simulation in Materials Science", Lake Buena Vista, USA, ASM Internat. Metal Park 1988, p.137
72. M.S. DAW
Phys. Rev. B 39 (1989) 7441

73. S.M. FOILES
Acta Metall. 37 (1989) 2815
74. D. WOLF
Acta Metall. 37 (1989) 2823
75. Y. GAO, S.A. DREGIA, P.G. SHEWMON
Acta Metall. 37 (1989) 1627
76. R.A. JOHNSON
Phys. Rev. B 37 (1988) 3924
77. D.J. OH, R.A. JOHNSON
J. Nucl. Mat. 169 (1989) 5
78. D.J. OH, R.A. JOHNSON
J. Mater. Res. 3 (1988) 471
79. U. WOLF, S.M. FOILES, H.F. FISCHMEISTER
Acta Metall. Mater. 39 (1991) 373
80. A.M. GUELLIL, J.B. ADAMS
J. Mater. Res. 7 (1992) 639
81. J.H. ROSE, J.R. SMITH, F. GUINEA, J. FERRANTE
Phys. Rev. B 29 (1984) 2963
82. S.M. FOILES
Phys. Rev. B 32 (1985) 7685
83. R. NAJAFABADI, H.Y. WANG, D.J. SROLOVITZ, R. LESAR
Acta Metall. Mater. 39 (1991) 3071
84. R.A. JOHNSON
Phil. Mag. A 63 (1991) 865
85. S.M. FOILES
Surface Segregation Phenomena, Ed. P.A. Dowben, CRC Press 1990, p.79

86. S.M. FOILES, M.I. BASKES, M.S.DAW
Phys. Rev. B 33 (1986) 7983
87. K. MAEDA, V. VITEK, A.P. SUTTON
Acta Metall. 30 (1982) 2001
88. F. HERMAN, S. SKILLMAN
"Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Inc Englewood Cliffs, New Jersey 1963
89. E. CLEMENTI, C. ROETTI
Atomic Data and Nuclear Tables, 14 (1974)
90. G.J. ACKLAND, M.W. FINNIS
Phil. Mag. A 54 (1986) 301
91. W.R. TYSON, W.A. MILLER
Surf. Sci. 62 (1977) 267
92. L.J. CLARK
Surf. Sci. 91 (1980) 131 d'après [80]
93. W. BOLLMAN
"Cristal Defects and Cristalline Interfaces", Springer - Verlag, New York 1970
94. G. HASSON
Thèse, Paris VI, 1972
95. G. HASSON, J.-B. GUILLOT, B.BAROUX, C.GOUX
Phys. Status Solidi (a) 2 (1970) 551
96. D. LEMUET
Thèse d'état, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1981
97. D. WOLF
Phil. Mag. A 62 (1990) 447
98. T.N. NOWICKI, J.-M. PENISSON, M. BISCONDI
Journal de Physique 49 (1988) C5-403

99. J.M. PENISSON, T. NOWICKI, M. BISCONDI
Phil. Mag. A 58 (1988) 947
100. J.M. PENISSON, R. GRONSKY, J.B. BROSSE
Scripta Metall. 16 (1982) 1239
101. T. NOWICKI, J.-M. PENISSON, M. BISCONDI
Journal de Physique 49 (1988) C5-403
102. J. THIBAUT - DESSEAUX
Thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1977
103. J.-L. ROUVIERE
Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I, 1989
104. P.A. STADELMANN
Ultramicroscopy 21 (1987) 131
105. J.-L. PUTAUX
Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I, 1991
106. J. DESSEAUX, A. RENAULT, A. BOURRET
Phil. Mag. 35 (1977) 357
107. S. PACIORNIK, R. KILAAS, U. DAHMEN
Ultramicroscopy 50 (1993) 255
108. G. BLANCHE, G. HUG
Inst. Phys. Conf. Ser. 130 (1992) 279
109. M. KIKUCHI, S. NAGAKURA
Acta Cryst. A 58 (1972) A28
110. E.V. CLOUGHERTY, K.H. LOTHROP, J.A. KAFALAS
Nature 191 (1961) 1194
111. R.A. JONHSON, G.J. DIENES, A.C. DAMASK
Acta Metall. 12 (1964) 1215

112. G.V. KURDJUMOV
J. of Iron and Steel Inst. 195 (1960) 26
113. A. KUMAR, B.L. EYRE
Acta Metall. 26 (1978) 569
114. J.M. LANG, U. DAHMEN, K.H. WESTMACOTT
Phys. Stat. Sol. (a) 75 (1983) 409
115. J.D. FAST
"Interaction of Metals and Gases", Philips Technical Library 1965, vol. 1, p.123
116. R.M.NIEMINEN, M.J.PUSKA, M.J.MANNINEN
"Many-atom interactions in solids", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1990, p.71
117. M.P. SEAH, D.A. DENCH
Surf. Interf. Anal. 1 (1979) 2
118. W. REUTER,
dans Proceeding of 6th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis
Eds. G. Shinoda, K. Kohre and T. Ichinokawa, University of Tokyo Press (1972),
p.121
119. W.B. PEARSON
"A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys",
Pergamon Press 1967, vol. 2, p 85
120. Ch. KITTEL
"Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons 1966, p.78
121. K. MAIER, M. PEO, B. SAILE, H.E. SCHAEFER, A. SEEGER
Phil. Mag. 40 (1979) 701

ANNEXE 1

SPECTRES AUGER TYPIQUES POUR LES SURFACES INTERGRANULAIRES ANALYSÉES

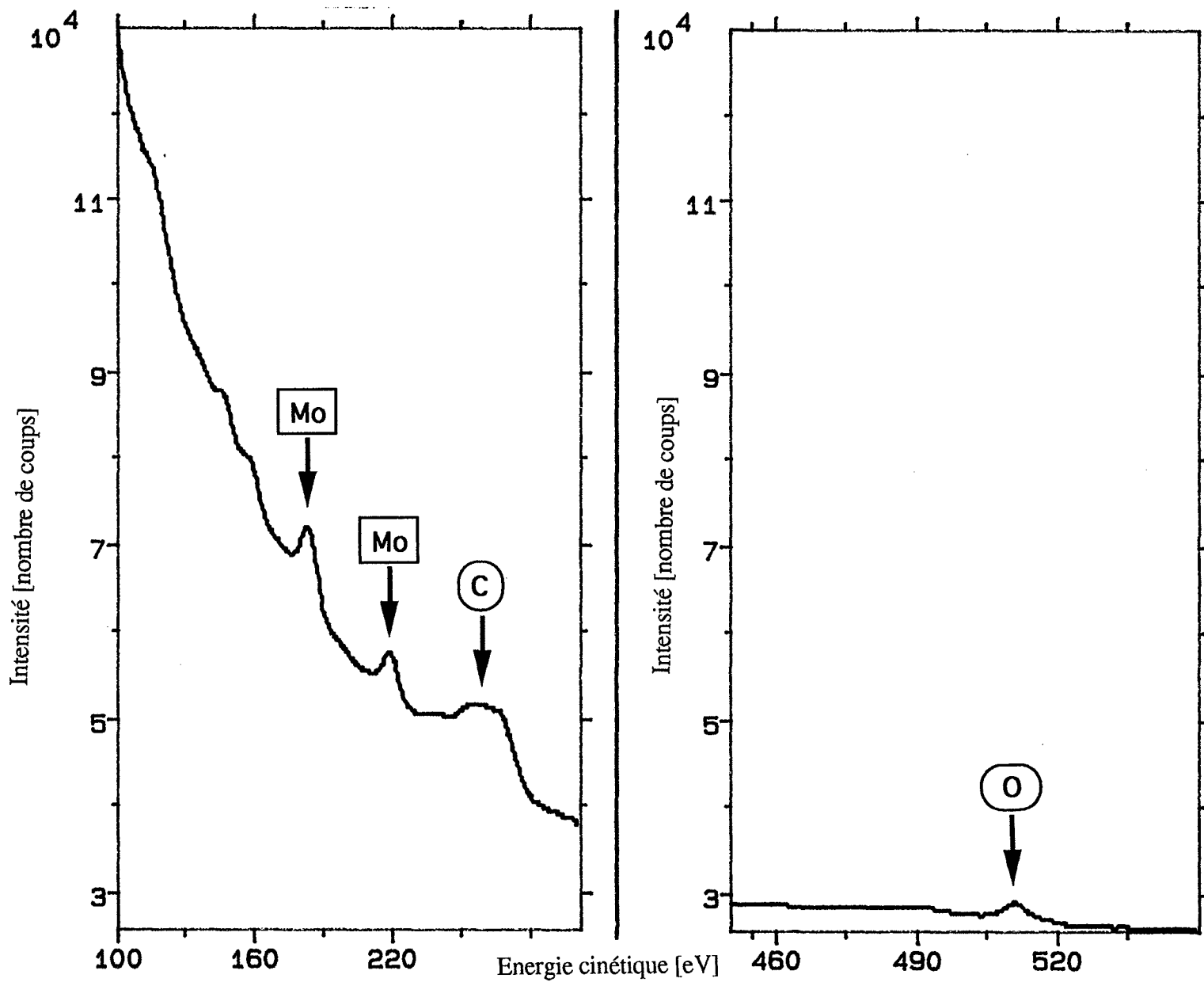


Figure A1.1 Spectre des électrons provenant d'une surface intergranulaire dans le molybdène brute de livraison, polué en carbone et en oxygène.

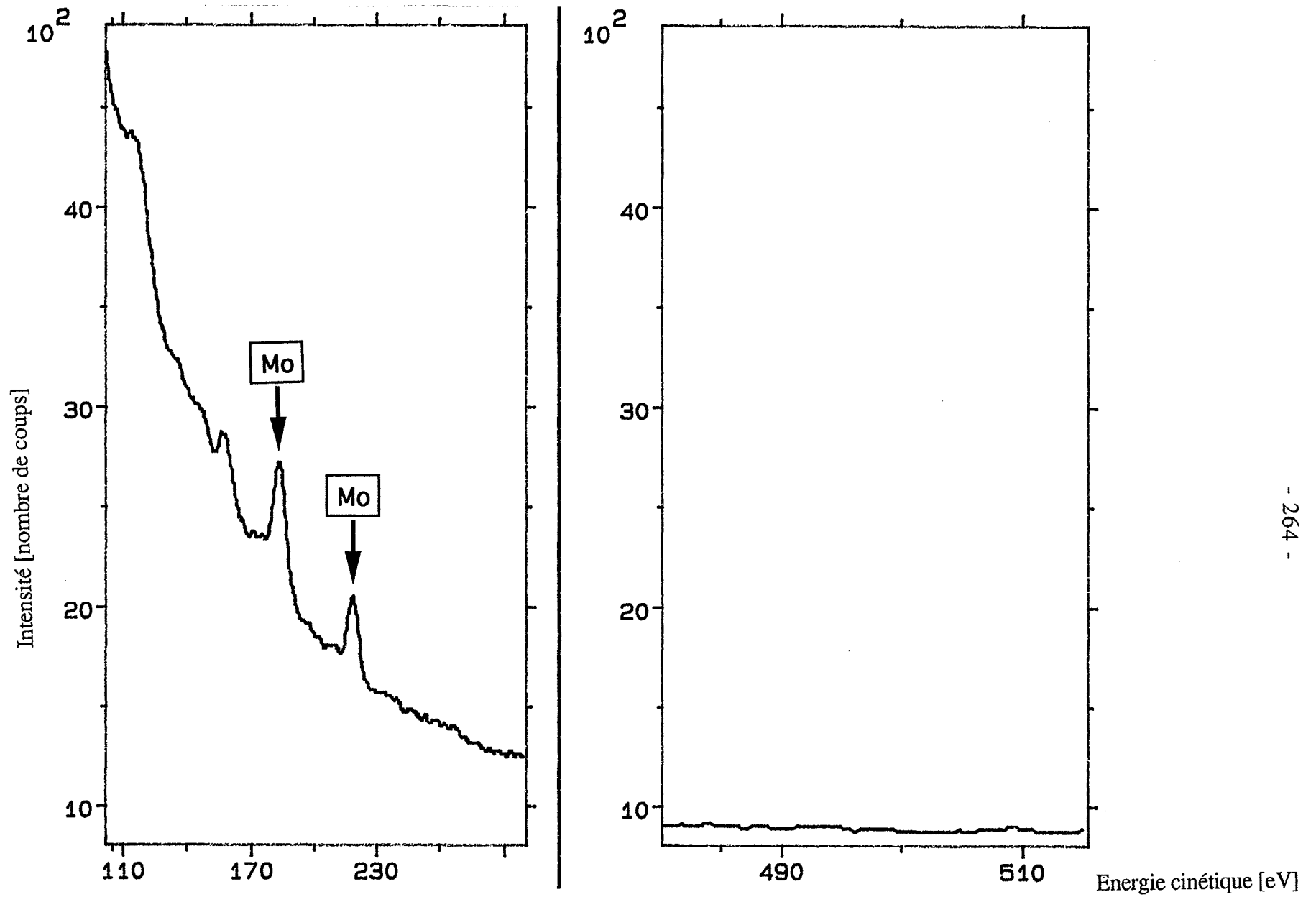


Figure A1.2 Spectre des électrons provenant d'une surface intergranulaire dans le molybdène purifié.

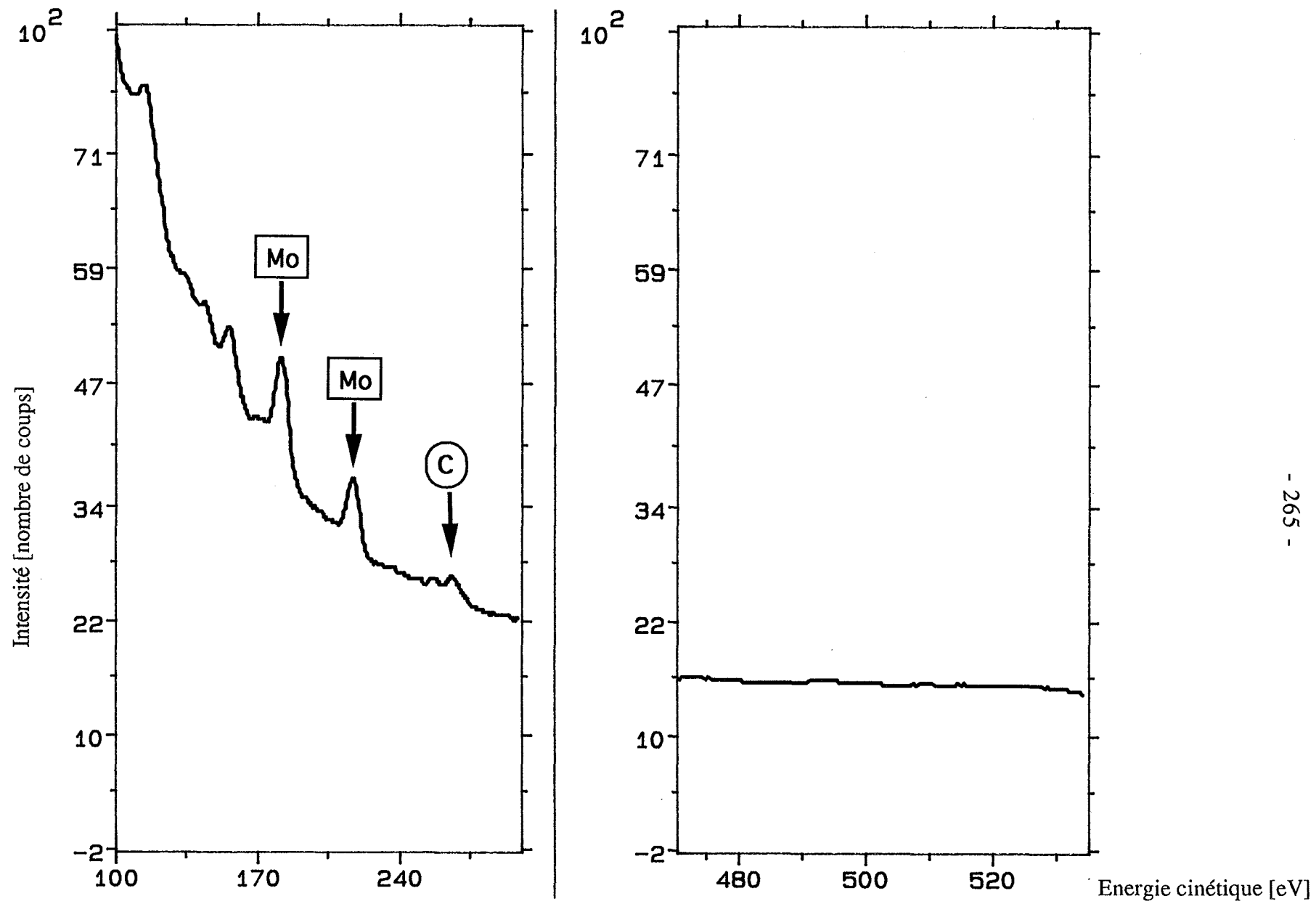


Figure A1.3 Spectre des électrons provenant d'une surface intergranulaire dans le molybdène purifié et ensuite dopé en carbone.

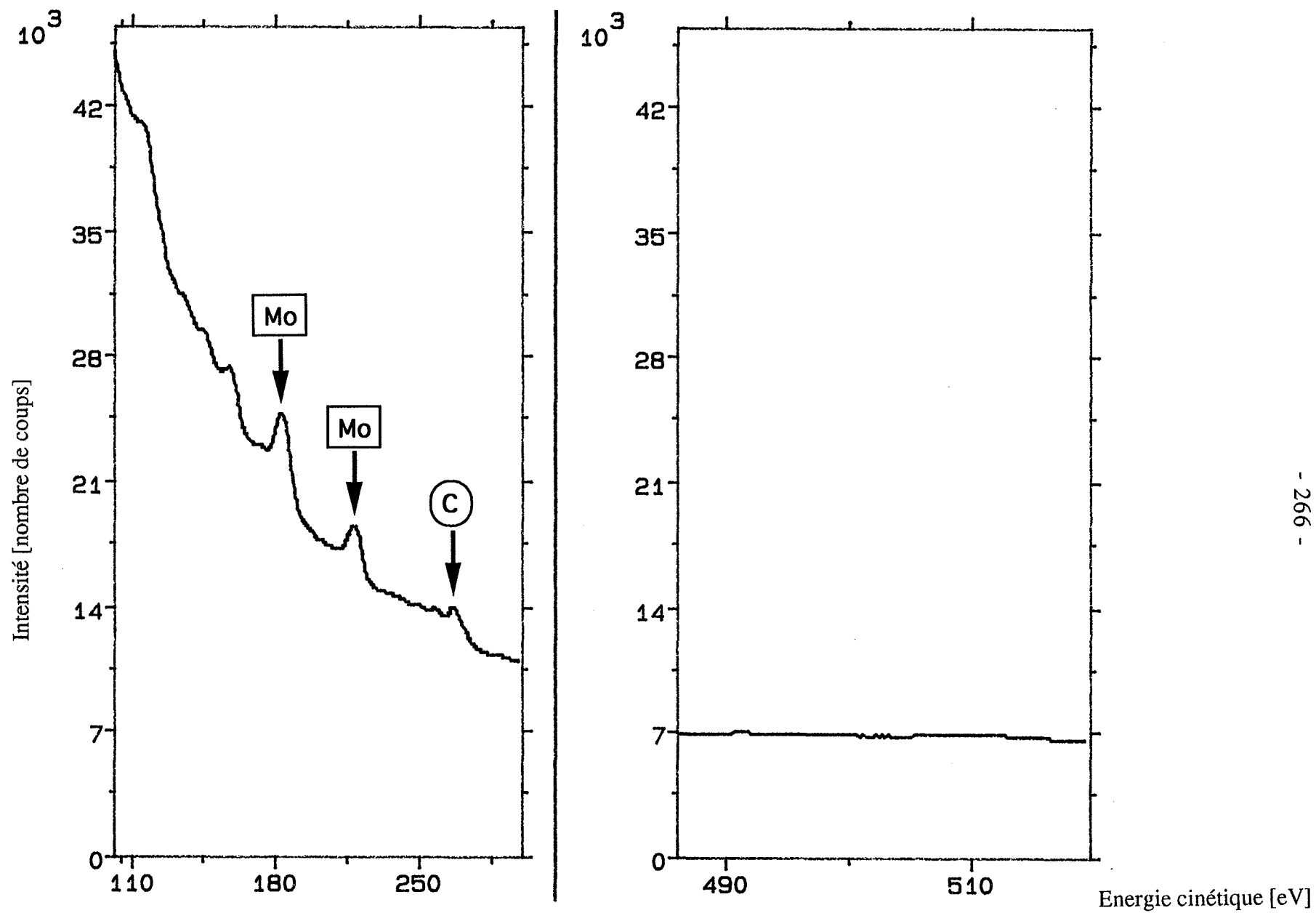


Figure A1.4 Spectre des électrons provenant d'une surface de carbure de molybdène Mo_2C .

ANNEXE 2

EXEMPLE NUMÉRIQUE DE DÉPOUILLEMENT QUANTITATIF D'UN SPECTRE AUGER

pour l'hypothèse de la ségrégation sur une couche

Nous avons choisi le spectre montré sur la figure 1.8 du § 1.2.1 (complétée par la figure A1.3 dans l'annexe 1) pour présenter une application numérique de la méthode de dépouillement quantitatif de spectres Auger à l'aide d'étalons massifs.

Formules utilisées :

$$\Omega = \frac{m_A \cdot 10^{24}}{\rho \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \quad (A2-1)$$

$$N = \frac{1}{\Omega} \quad (A2-2)$$

$$d = \sqrt[3]{\Omega} \quad (A2-3)$$

d'après [117] $\lambda_i = \left(\frac{538}{E_i^2} + 0,41 \sqrt{\frac{d}{10} E_i} \right) \cdot d \quad (A2-4)$

$$Y_i = \exp \left[-d \left(\frac{1}{\lambda_i \cos \vartheta} + \frac{1}{\lambda_p \cos \psi} \right) \right] \quad (A2-5)$$

d'après [118] $\eta = -0,0254 + 0,016 Z - 18,6 \cdot 10^{-5} Z^2 + 8,3 \cdot 10^{-7} Z^3 \quad (A2-6)$

d'après [118] $(1 + r_i) = 1 + 2,8 \eta \left(1 - 0,9 \frac{E_i}{E_p} \right) \quad (A2-7)$

$$\frac{k_s^{Mo_2C}}{k_s} = \frac{A_{Mo}^{Mo_2C}}{A_{Mo}} \cdot \frac{(1 + r_{Mo})}{(1 + r_{Mo}^{Mo_2C})} \cdot \frac{N \cdot d}{N^{Mo_2C} \cdot d^{Mo_2C}} \cdot \frac{(1 - Y_{Mo}^{Mo_2C})}{(1 - Y_{Mo})} \cdot \frac{1}{X_{Mo}^{Mo_2C}} \quad (A2-8)$$

$$N_C = \frac{A_C}{A_C^{Mo_2C}} \cdot \frac{k_s^{Mo_2C}}{k_s} \cdot \frac{1 + r_C^{Mo_2C}}{1 + r_C} \cdot \frac{X_C^{Mo_2C} \cdot N^{Mo_2C} \cdot d^{Mo_2C}}{1 - Y_C^{Mo_2C}} \quad (A2-9)$$

$$N_{Mo} = N \cdot d \quad (A2-10)$$

$$C_j = \frac{2 N_C}{3 N_{Mo}} \quad (A2-11)$$

Notation :

| | |
|---------------------------|---|
| m_A | : masse atomique de la matrice |
| Z | : numéro atomique de la matrice |
| ρ | : densité de la matrice |
| Ω | : volume atomique de la matrice |
| N | : densité atomique de la matrice |
| d | : distance moyenne entre les plans atomiques de la matrice |
| E_p | : énergie d'électrons primaires |
| E_C | : énergie de pic de carbone |
| E_{Mo} | : énergie de pic de molybdène |
| λ_p | : libre parcours moyen des électrons primaires |
| λ_C | : libre parcours moyen des électrons Auger de carbone |
| λ_{Mo} | : libre parcours moyen des électrons Auger de molybdène |
| ψ | : angle d'incidence des électrons primaires |
| ϑ | : angle d'acceptance d'analyseur |
| Y_C | : coefficient de transmission des électrons Auger de carbone |
| Y_{Mo} | : coefficient de transmission des électrons Auger de molybdène |
| η | : coefficient dans l'expression de Reuter pour le facteur de rétrodiffusion |
| $1 + r_C$ | : facteur de rétrodiffusion des électrons Auger de carbone |
| $1 + r_{Mo}$ | : facteur de rétrodiffusion des électrons Auger de molybdène |
| A_C | : aire sous le pic de carbone |
| A_{Mo} | : aire sous le pic de molybdène |
| $X_C^{Mo_2C}$ | : concentration atomique de carbone dans l'étalon |
| $\frac{k_s^{Mo_2C}}{k_s}$ | : rapport de facteurs des conditions opératoires de l'étalon et du molybdène avec une ségrégation |
| N_C | : densité superficielle d'atomes de carbone ségrégé |
| N_{Mo} | : densité superficielle d'atomes de molybdène |
| C_j | : concentration intergranulaire de carbone |

Application :

| notation | unité | formule | valeur correspondant à : | |
|---|-------------------|---------|--------------------------|------------------------------|
| | | | étalon Mo ₂ C | Mo avec une ségrégation de C |
| m _A | g/mole | | 203,89 | 95,94 |
| Z | | | 30 | 42 |
| ρ | kg/m ³ | | 9,11 | 10,22 |
| Ω | Å ³ | A2-1 | 37,18 | 15,59 |
| N | Å ⁻³ | A2-2 | 0,027 | 0,064 |
| d | Å | A2-3 | 3,34 | 2,50 |
| E _p | eV | | 3000 | 3000 |
| E _C | eV | | 267 | 267 |
| E _{Mo} | eV | | 184 | 184 |
| λ _p | Å | A2-4 | 43,30 | 28,04 |
| λ _C | Å | A2-4 | 12,94 | 8,38 |
| λ _{Mo} | Å | A2-4 | 10,78 | 6,98 |
| ψ | degrés | | 50 | 50 |
| ϑ | degrés | | 20 | 20 |
| Y _C | | A2-5 | 0,67 | 0,63 |
| Y _{Mo} | | A2-5 | 0,64 | 0,59 |
| η | | A2-6 | 0,31 | 0,38 |
| 1 + r _C | | A2-7 | 1,80 | 1,98 |
| 1 + r _{Mo} | | A2-7 | 1,82 | 2,01 |
| A _C | coups | | 12650 | 1160 |
| A _{Mo} | coups | | 38250 | 4960 |
| X _C ^{Mo₂C} | | | 0,33 | |
| $\frac{k_s^{\text{Mo}_2\text{C}}}{k_s}$ | | A2-8 | 20,3 | |
| N _C | Å ⁻² | A2-9 | | 0,155 |
| N _{Mo} | Å ⁻² | A2-10 | | 0,160 |
| C _j | | A2-11 | | 0,65 |

ANNEXE 3

CALCUL DE LA CONTRAINTE DE SURFACE

Dans la caractérisation des surfaces libres, il est important de distinguer les notions d'énergie et de contrainte. L'énergie de surface est l'énergie nécessaire pour créer une unité d'aire de la nouvelle surface, par exemple par clivage. Le travail à la rupture peut dépasser largement l'énergie théorique de clivage, à cause de la déformation plastique ayant lieu pendant la rupture. La contrainte de surface σ peut être définie comme la moyenne de trace du tenseur τ des contraintes à la surface :

$$\sigma = \frac{1}{2}(\tau_{xx} + \tau_{yy})$$

Le tenseur de contraintes est la dérivée de l'énergie superficielle E_S par rapport à la déformation homogène dans le plan de la surface :

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{A} \frac{\partial(E_S \cdot A)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \quad (\text{A3.1})$$

avec A : aire de surface

E_S : énergie superficielle

Pour les calculs des configurations atomiques à l'aide des potentiels interatomiques, l'expression A3.1 peut être transformée :

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{A} \sum_i \sum_j (r_{\beta}^{ij}) \frac{\partial(E_j)}{\partial r_{\alpha}^{ij}} \quad (\text{A3.2})$$

avec E_j : contribution de l'atome j à l'énergie totale

$r_{\alpha}^{ij}, r_{\beta}^{ij}$: distances de séparation les atomes i et j dans la direction respectivement α et β

L'application de l'expression A3.2 au potentiel issu de la méthode de l'atome immergé donne l'équation finale pour la contrainte superficielle :

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{A} \sum_i \sum_j \frac{(r_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij})}{r^{ij}} \left[-\frac{\partial F(\rho_i)}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial r^{ij}} - 0,5 \frac{\partial \Phi(r^{ij})}{\partial r^{ij}} \right]$$

Nom : Maria BACIA

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Titre : **Comportement du carbone aux joints de grains du molybdène**

Mots clés : molybdène, carbone, oxygène, ségrégation intergranulaire, structure atomique des joints de grains, potentiel à n corps, simulation statique, observation en haute résolution, phase intergranulaire bidimensionnelle

Résumé :

La mise en évidence et l'interprétation du rôle bénéfique du carbone et du rôle néfaste de l'oxygène sur la cohésion intergranulaire du molybdène en l'absence de précipitation visible au MEB constituaient le but de cette étude. Une méthode efficace de purification du molybdène a été mise au point. Les mesures de la concentration intergranulaire de carbone en fonction de la température de carburation et de la teneur volumique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Auger. Un modèle d'enrichissement des joints de grains au cours du refroidissement a été proposé.

Les structures des joints purs et contenant des atomes de soluté ont été déterminées par des simulations statiques à l'aide de potentiels à n corps calculés en se fondant sur la méthode de l'atome immergé (EAM). La comparaison des ségrégations intergranulaires d'oxygène et de carbone (sites de ségrégation, séquence d'occupation des sites, enthalpies de mélange) a été effectuée pour le cas du joint symétrique de flexion 37° autour de l'axe [100].

Les structures atomiques du joint 37° à l'état pur et à l'état carburé ont été observées au microscope électronique à haute résolution. Après la carburation ne conduisant pas à la formation de précipités Mo_2C visibles au MEB, la présence d'une phase bidimensionnelle MoC_x ($x \approx 0,4$) formant un film continu au joint a été mise en évidence. Elle peut être rendue responsable du renforcement du joint. Sa faible largeur ($\sim 10 \text{ \AA}$) et son accommodation parfaite aux réseaux cristallographiques des deux grains rendent son observation impossible par des méthodes classiques (MEB, MET), ce qui explique que son existence était jusqu'à maintenant ignorée. Il n'est pas exclu qu'il s'agisse de la première observation d'un état intermédiaire entre la ségrégation et un composé tridimensionnel discontinu.